ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, agrégé de l'Université
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — MÉTAUX

4e *cahier* (MÉTAUX ALCALINO-TERREUX)

BARYUM, STRONTIUM, CALCIUM, MAGNÉSIUM et ALUMINIUM

Par MM. NIVOIT et MARGOTTET

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
49, Quai des Augustins, 49

1884

BARYUM

Ba... 68,64

Historique. — La baryte (de βαρύς, pesant) fut découverte en 1774 par Scheele, qui démontra que cette terre, extraite du *spath pesant* ou sulfate de baryte, est complètement distincte de la chaux. Pendant longtemps elle fut considérée comme un corps simple ; Davy soupçonna le premier sa véritable nature, et c'est en suivant ses indications que Seebeck parvint à en retirer à l'aide de la pile, en 1807, un métal auquel fut donné le nom de *baryum*.

État naturel. — Le baryum est trop oxydable pour exister dans la nature à l'état métallique. Ses deux composés naturels les plus fréquents sont le sulfate ou *barytine* et le carbonate ou *whitérite;* viennent ensuite la *baryto-calcite*, carbonate double de baryte et de chaux ; l'*harmotome*, silicate double hydraté de baryte et d'alumine; la *psilomélane*, oxyde de manganèse barytifère.

M. Dieulafait a démontré récemment (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. XV, p. 540) la grande diffusion de la baryte, qu'il a trouvée dans toutes les roches primordiales et dans les eaux de la mer. Elle a été signalée également dans des eaux minérales des Pyrénées par M. Garrigou, dans des eaux d'Allemagne par M. Bunsen, dans des eaux du Caucase par M. Th. Schmidt, etc. Il ne s'agit bien entendu que de traces, car les combinaisons naturelles de la baryte sont extrêmement peu solubles.

Propriétés. — Les propriétés du baryum sont peu connues ; quelques mots nous suffiront pour les décrire.

Ce métal, qui n'a d'ailleurs reçu aucune application, présente la couleur et l'éclat de l'argent. Il est doué d'une certaine malléabilité. Il fond un peu au-dessous de la chaleur rouge ; mais il n'est pas assez volatil pour qu'on puisse le distiller. Si on le chauffe dans une cornue de verre à la chaleur rouge, il l'attaque fortement. Sa densité n'a pas été déterminée exactement ; on sait seulement qu'elle est supérieure à 1,5.

Le baryum est très avide d'oxygène. Aussi il s'oxyde rapidement à l'air en se ternissant, et décompose facilement l'eau à froid en dégageant de l'oxygène. Il forme deux oxydes : le protoxyde et le bioxyde de baryum. D'après Rammelsberg, il existerait un oxyde plus élevé, BaO^3.

Les combinaisons du baryum se distinguent par leur grande densité parmi les composés des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux.

PRÉPARATION. — *Électrolyse de la baryte.* — Le procédé de préparation de Davy est basé sur la décomposition de la baryte par la pile. On prend une petite capsule *e* (fig. 1) faite avec de la baryte hydratée et contenant un glo-

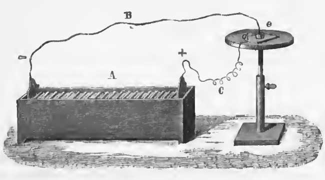


FIG. 1

bule de mercure. Cette capsule est placée sur une plaque métallique *d* communiquant avec le pôle positif C d'une pile A, tandis que le mercure est mis en relation avec le pôle négatif B. A mesure que le baryum devient libre sous l'action du courant, il se combine avec le mercure qui perd peu à peu sa fluidité. Il se produit ainsi un amalgame de baryum qui, pour être préservé de l'oxydation, doit être recouvert immédiatement d'huile de naphte. Cet amalgame, soumis à la distillation dans une cornue de terre, laisse un globule métallique de baryum.

La décomposition de la baryte par la pile est beaucoup plus difficile que celle de la potasse ou de la soude.

Décomposition de la baryte par le potassium. — Davy a indiqué un autre procédé de préparation, consistant dans la décomposition de la baryte anhydre ou du chlorure de baryum par la vapeur de potassium. On se sert d'un tube de fer ouvert aux deux bouts, au milieu duquel on place une nacelle de platine renfermant la baryte anhydre, et qui contient vers une de ses extrémités quelques fragments de potassium. On fait arriver un courant d'hydrogène par la même extrémité, et on chauffe à une forte chaleur rouge la partie du tube où se trouve la nacelle. La chaleur gagne bientôt le potassium qui, se réduisant en vapeur, décompose la baryte pour former un sous-oxyde de potassium et mettre le baryum en liberté. Après refroidissement au milieu de l'hydrogène, on verse dans la nacelle du mercure, et on obtient un amalgame de baryum, que l'on traite comme précédemment.

Décomposition du chlorure de baryum par l'amalgame de sodium. — D'après Crookes (*Chemical News*, t. VI, p. 194), on peut obtenir le baryum en décomposant une dissolution très concentrée de chlorure de baryum par un amalgame de sodium, à la température de 93°. Le sodium décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène, en même temps que le chlorure de baryum, et

le baryum, mis en liberté, s'unit au mercure. On fait écouler la liqueur qui renferme l'amalgame de baryum formé, et on la remplace par une nouvelle quantité de chlorure de baryum, en chauffant de nouveau. On pétrit ensuite l'amalgame dans de l'eau pour le laver, on le sèche et on en sépare l'excès de mercure en le serrant fortement dans un linge. Mais le métal que fournit la distillation de cet amalgame n'est pas aussi pur que celui que donnent les deux procédés précédents : il retient presque toujours un peu de sodium.

Électrolyse d'une dissolution concentrée de chlorure de baryum. — Le chlorure de baryum peut être utilisé d'une autre manière pour la préparation du baryum (Bunsen, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLI, p. 354). On acidule légèrement ce sel réduit en poudre et on forme une sorte de bouillie que l'on chauffe à 100°, et dans laquelle on plonge un fil de platine amalgamé. On fait traverser ce fil par un courant électrique d'une intensité constante, et il ne tarde pas à se recouvrir d'un amalgame de baryum solide, d'une couleur blanche semblable à celle du chlorure d'argent, très cristallin et s'échauffant à l'air humide en se transformant en hydrate de baryte. Si l'on place cet amalgame dans une nacelle de charbon, et qu'on le distille dans un courant d'hydrogène; le mercure se volatilise et le baryum reste sous la forme d'une masse boursouflée, terne, dont les cavités offrent souvent le brillant de l'argent.

Électrolyse du chlorure de baryum fondu. — Bunsen a encore proposé l'électrolyse du chlorure de baryum fondu. Mais on n'obtient ainsi qu'une petite quantité de métal ; car le baryum mis en liberté monte à la surface du liquide avant de s'agglomérer et s'oxyde en brûlant. Pour écarter cet inconvénient, Matthiessen a indiqué la modification suivante (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIV, p. 60, et t. XLV, p. 347) :

Le chlorure de baryum sec, mélangé avec un peu de sel ammoniac, est introduit dans un petit vase poreux. On place ce vase dans un creuset de porcelaine, contenant le même mélange des deux chlorures, de telle sorte que le niveau intérieur des sels soit supérieur au niveau extérieur. On plonge dans le vase poreux un électrode négatif formé par un fil de fer très fin que l'on enroule autour d'un fil plus gros engagé dans un tuyau de pipe qu'il dépasse de 2 à 3 millimètres. Le pôle positif est représenté par un cylindre en tôle entourant la surface extérieure du vase poreux. On règle la chaleur de manière que le chlorure ne fonde pas à sa partie supérieure, dans ce dernier vase. Il reste ainsi une mince croûte superficielle, au-dessous de laquelle le métal, préservé de l'oxydation, s'agrège en une poudre fine.

Décomposition de la baryte par un gaz tonnant. — Enfin, d'après Clarke, on peut décomposer la baryte anhydre ou le nitrate de baryte en portant l'une de ces substances sur un charbon dans la flamme d'un gaz tonnant sec formé de trois volumes d'hydrogène pour un d'oxygène. Il se produit une sorte d'effervescence et on obtient le baryum en grenailles de la couleur et de l'éclat du fer, avec une densité un peu supérieure à 4.

PROTOXYDE DE BARYUM.

Ba.......	68,64	89,56
O.......	8,00	10,44
	76,64	100,00

Propriétés. — La baryte se présente à l'état anhydre sous la forme d'une matière poreuse d'un blanc grisâtre, qu'il est très facile de réduire en poudre sans apparence de cristallisation. Sa porosité tient à son mode de préparation.

On peut l'obtenir cristallisée en hexaèdres microscopiques en chauffant fortement au rouge de l'azotate de baryte dans une fiole de porcelaine (C. Brügelmann, *Ann. Phys.*, t. II (2), 466.)

Sa densité est de 4,73 (Karsten). Elle ne fond qu'à une température extrêmement élevée, celle que donne le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Elle est d'ailleurs indécomposable par la chaleur.

Elle est très caustique, et si elle ne cautérise pas aussi bien que la potasse, c'est qu'elle est moins soluble que cet alcali. Cent parties d'eau n'en dissolvent à la température ordinaire que cinq parties; à la température de 100 degrés, cinquante parties. Elle a une saveur âcre et elle est vénéneuse, ainsi du reste que tous les composés solubles du baryum; à la dose de 5 décigrammes, elle fait périr un chien de taille moyenne.

C'est une base très puissante, dont les sels sont très stables. Aussi la composition de ces sels a très souvent servi de point de départ au calcul des équivalents d'un grand nombre d'acides.

La baryte anhydre a une grande affinité pour l'eau. Exposée à l'air, elle attire à la fois l'humidité et l'acide carbonique et se réduit en poussière.

Au contact de l'eau, elle présente le même phénomène que la chaux. Si on l'arrose de quelques gouttes de ce liquide, elle fait entendre un bruit comme celui d'un fer rouge; une partie de l'eau se combine à la baryte, le reste est volatilisé par la chaleur que développe la combinaison et qui s'élève parfois assez pour rendre la matière incandescente.

La baryte, combinée avec l'eau, ne peut plus être ramenée à l'état anhydre par la chaleur seule. Elle conserve, à quelque température qu'on l'expose, au moins un équivalent d'eau.

La dissolution (*eau de baryte*), faite à la température ordinaire, est limpide, incolore; mais elle se trouble bientôt au contact de l'air et la baryte se transforme peu à peu et complètement en carbonate, qui se précipite au fond du vase.

L'eau de baryte a une saveur et une odeur qui rappellent la lessive de soude. Elle n'est pas précipitable par l'alcool. On l'emploie dans les laboratoires pour précipiter l'acide sulfurique et pour reconnaître la présence de l'acide carbonique dans de l'air.

La dissolution saturée de baryte caustique dans l'eau bouillante laisse déposer par le refroidissement de petits cristaux blancs, transparents, souvent très nets, sous forme de prismes hexagonaux terminés par des pyramides à quatre faces, d'un hydrate de la formule BaO.9HO. Cet hydrate perd facile-

ment 7 équivalents d'eau vers 100 degrés, et la chaleur rouge le ramène à l'état de monohydrate $BaO.HO$.

Si la cristallisation s'effectue à une très basse température, il peut y avoir formation d'un hydrate de la formule $BaO.17HO$ (Arthur).

On connaît encore un hydrate de baryte cristallisé ayant pour formule $BaO.8HO$ (M. Filhol).

Le monohydrate de baryte fond bien plus facilement que la baryte anhydre à la chaleur rouge, en donnant un liquide d'apparence oléagineuse. Il n'est pas sensiblement volatil.

L'électricité et le potassium réduisent la baryte; nous avons vu que ces propriétés ont été utilisées pour la préparation du baryum. Elle absorbe de l'oxygène au rouge sombre.

Le chlore décompose la baryte de la même manière que la potasse et la soude, en mettant l'oxygène en liberté et produisant du chlorure de baryum.

Le soufre réagit sur la baryte sous l'influence de la chaleur et forme, suivant la température, du sulfate ou de l'hyposulfite de baryte et du trisulfure de baryum de couleur verte.

La baryte, chauffée au rouge dans la vapeur de phosphore, produit un mélange de phosphate de baryte et de phosphure de baryum.

Si l'on verse sur la baryte caustique quelques gouttes d'acide sulfurique monohydraté, il se produit une température extrêmement élevée. La baryte devient incandescente, et le vase de verre ou de porcelaine dans lequel on opère est ordinairement brisé. La strontiane, qui, par ses propriétés physiques, pourrait être confondue avec cette base, ne donne pas de dégagement de lumière au contact de l'acide sulfurique.

La baryte forme avec l'esprit de bois une combinaison correspondant à la formule $BaO.C^2H^4O^2$ (MM. Dumas et Péligot), et avec l'alcool un composé analogue représenté par $BaO.C^4H^6O^2$ (M. Berthelot).

Préparation de la baryte. — Le carbonate et le sulfate de baryte peuvent servir à la fabrication de la baryte.

Emploi du carbonate de baryte. — Le premier de ces deux minéraux, calciné à un violent feu de forge, perd complètement son acide carbonique. Si on le mélange préalablement avec du charbon dans la proportion de 7 à 8 pour 100, une température beaucoup moins élevée suffit; la décomposition est facilitée par l'action du carbone qui tend à enlever à l'acide carbonique une partie de son oxygène pour former de l'oxyde de carbone. La baryte reste dans ce cas mêlée à du charbon, ce qui ne présente pas d'inconvénient, si on doit la dissoudre dans l'eau.

On préfère généralement transformer le carbonate de baryte en azotate, qui se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. A cet effet, on dissout le carbonate dans l'acide azotique, on évapore à sec et on obtient de l'azotate cristallisé anhydre. On introduit ce sel dans une cornue de porcelaine, dont on ferme l'ouverture avec un bouchon percé d'un trou, et on chauffe la cornue dans un fourneau à réverbère jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz.

L'azotate de baryte commence par entrer en fusion et se boursoufle beaucoup au moment où il se décompose; aussi la cornue doit être très grande, sinon l'azotate en fusion viendrait s'engager dans le col, qui est froid, et en déterminerait la rupture. La baryte anhydre reste sous la forme d'une masse poreuse, d'un blanc gris, qui contient toujours de petites quantités de silice et d'alumine provenant de la décomposition partielle de la porcelaine par cette base.

Quand on se propose de préparer de la baryte hydratée, au lieu d'employer une cornue de porcelaine dont le prix est assez élevé, on peut décomposer l'azotate de baryte dans un creuset de terre ordinaire brasqué avec du sulfate de baryte. Après l'opération, la masse est reprise par l'eau bouillante, qui ne dissout que la baryte.

Dans la préparation en grand de la baryte, on peut diriger dans les chambres de plomb les vapeurs d'acide hypoazotique que donne la décomposition de l'azotate, pour effectuer la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique (Kuhlmann).

M. Jacquelain a indiqué un procédé de préparation industrielle, basé sur la faculté que possède le carbonate de baryte de se décomposer facilement en présence de la vapeur d'eau et du carbonate de chaux ou de la chaux hydratée.

La baryte que l'on obtient ainsi est mêlée d'une forte proportion de chaux; elle peut néanmoins être employée telle quelle à retirer l'oxygène de l'air par une série d'oxydations et de désoxydations; on peut aussi la traiter par l'eau et en extraire de la baryte hydratée.

Emploi du sulfate de baryte. — Pour préparer la baryte avec le sulfate naturel, on commence par transformer ce sel en sulfure. On mélange intimement huit parties de sulfate de baryte réduit en poudre très fine avec une partie de charbon également pulvérisé et deux parties de résine. On introduit le mélange dans un creuset de Hesse et on le calcine au rouge blanc pendant une heure environ. La résine fond en se décomposant et laisse un abondant résidu de charbon qui imprègne toute la masse, en sorte que toutes les particules de sulfate sont en contact avec des parcelles de charbon et se réduisent plus facilement. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il reste dans le creuset un mélange de sulfure de baryum et de charbon.

La matière calcinée est traitée par l'eau bouillante, qui dissout le sulfure. On filtre la liqueur et on y verse par petites portions de l'acide azotique, qui transforme le sulfure de baryum en azotate de baryte et en hydrogène sulfuré qui se dégage.

La dissolution évaporée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'azotate de baryte, qu'on purifie par deux cristallisations successives. Elle contient quelquefois de l'azotate de fer quand le sulfate de baryte employé est impur; on s'en débarrasse alors à l'aide de l'eau de baryte, qui précipite le fer à l'état de peroxyde hydraté.

L'azotate de baryte, calciné comme nous l'avons vu précédemment, donne de la baryte caustique. Si l'on veut seulement obtenir de la baryte hydratée ou de l'eau de baryte, on fait bouillir la dissolution de sulfure de baryum avec un excès d'oxyde de cuivre, d'oxyde de zinc ou d'oxyde de manganèse; il se forme de la

baryte, qui reste en dissolution, et un sulfure métallique insoluble, que l'on sépare par filtration.

Usages. — La baryte est destinée à rendre de grands services à l'industrie, depuis qu'on est parvenu à l'extraire économiquement. On l'emploie, à l'état libre ou à l'état de carbonate, pour la fabrication des acides acétique, tartrique, citrique, et en général de tous les acides qui sont obtenus combinés avec la chaux ou l'oxyde de plomb et isolés ensuite au moyen de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfurique. On s'en sert pour la préparation des alcalis purs. Enfin M. Dubrunfaut l'a indiquée pour le traitement des mélasses de betterave, d'où elle permet d'extraire le sucre cristallisable qui s'y trouve en proportions notables.

BIOXYDE DE BARYUM. BaO^2.

Ba........	68,64	81,09
O^2........	16,00	18,91
	84,64	100,00

Propriétés. — Le bioxyde de baryum, appelé aussi quelquefois *baryte oxygénée*, a été découvert en 1818, par Thénard, qui a fait connaître la plupart de ses propriétés.

C'est un corps solide, blanc grisâtre, à peine sapide, inodore et insoluble dans l'eau. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se délite, mais sans produire de chaleur, et forme un hydrate qui a pour formule $BaO^2.8HO$ (Conroy et Schoene). Cet hydrate est beaucoup moins stable que le bioxyde anhydre; il passe à l'état de baryte, en perdant la moitié de son oxygène, par la seule action de l'eau bouillante; sa saveur est alcaline, et il rougit sensiblement le papier de curcuma. Il a une telle avidité pour l'eau qu'il est impossible de le dessécher sous le récipient de la machine pneumatique, sans qu'il y ait un commencement de décomposition.

Le bioxyde de baryum absorbe peu à peu, à une température élevée, l'acide carbonique de l'air; il abandonne en même temps une portion de son oxygène et se transforme ainsi en carbonate de protoxyde.

Chauffé à la température d'un rouge vif, il perd la moitié de son oxygène et se change en baryte anhydre, qui peut de nouveau absorber l'oxygène au rouge sombre. Cette propriété a été utilisée pour isoler l'oxygène de l'air atmosphérique. Dans le vide, il suffit que la température atteigne le rouge sombre pour que le bioxyde de baryum passe à l'état de protoxyde; il abandonne ainsi la moitié de son oxygène précisément à la même température que celle à laquelle ce gaz est absorbé par la baryte sous la pression atmosphérique. Ce fait intéressant est peut-être susceptible d'application (Boussingault, *Comp. rend. de l'Ac. des sc.*, t. LXXXIV, p. 521).

La vapeur d'eau facilite la décomposition du bioxyde de baryum par la chaleur.

Le bioxyde de baryum est indécomposable à froid par les corps combustibles simples; décomposable au contraire à chaud par l'hydrogène, le bore, le car-

bone, le phosphore, le soufre, par presque tous les métaux appartenant aux quatre premières sections, ainsi que par la plupart des corps combustibles composés dont les éléments peuvent agir sur lui. Toutes ces substances le font passer à l'état de protoxyde, en donnant lieu, savoir : l'hydrogène, à un hydrate de protoxyde de baryum très fusible ; le phosphore, le soufre et le bore, à un phosphate, un sulfate et un borate ; le carbone, à un carbonate ; les métaux, à un composé de baryte et de l'oxyde du métal ; l'hydrogène sulfuré, à de l'eau et à un sulfure métallique ou à un sulfhydrate de sulfure de baryum, suivant que la température est plus ou moins élevée.

Ces résultats se constatent facilement dans une cloche courbe sur le mercure. Lorsque le corps combustible est solide, on remplit à moitié la cloche d'azote ; on porte dans sa partie courbe, avec des pinces à cuiller, une certaine quantité de ce corps et de bioxyde en poudre ; puis on chauffe plus ou moins fortement. S'il s'agit d'un gaz, il est inutile d'opérer la réaction en présence de l'azote.

C'est de cette manière qu'on produit la décomposition du bioxyde par l'hydrogène, décomposition accompagnée de phénomènes remarquables. A 200 degrés environ, l'absorption du gaz commence ; à une température voisine de la chaleur rouge, elle est si rapide, qu'on est obligé d'introduire sans cesse de l'hydrogène dans la cloche pour prévenir l'ascension du mercure. Cette rapide absorption donne lieu à des jets lumineux qui partent de la surface du bioxyde, et, quoiqu'il se fasse beaucoup d'eau, il ne s'en dépose pas la moindre trace sur les parois du vase ; elle est tout entière retenue en combinaison avec le protoxyde.

Dans la réaction du charbon sur le bioxyde de baryum, il ne se produit du carbonate que si ce premier corps n'est pas employé en excès et si la température n'est pas trop élevée. A une haute température, et avec un excès de charbon, on obtient du protoxyde de baryum et de l'oxyde de carbone ; nous avons vu plus haut que tels sont les produits qui se forment quand on chauffe jusqu'au rouge un mélange de carbonate de baryte et de charbon.

Les phénomènes auxquels donne naissance le bioxyde de baryum en présence des hydracides ou des oxacides ont été décrits à propos de l'eau oxygénée. Nous rappellerons que tantôt les acides dégagent la moitié de l'oxygène du bioxyde de baryum et forment des sels de baryte ; tantôt l'oxygène éliminé s'unit à l'eau pour former du bioxyde d'hydrogène.

Le bioxyde de baryum, chauffé dans un courant rapide d'oxyde de carbone, se décompose facilement ; il reste incandescent et donne naissance à une flamme blanche, qui ne cesse que lorsque la réaction est terminée (Woehler).

Lorsqu'on introduit le bioxyde de baryum dans certaines dissolutions métalliques, telles que celles de manganèse, de zinc, de cuivre, de nickel, il élimine l'oxyde métallique pour le faire passer au maximum d'oxydation et il se forme un sel de baryte.

Le bioxyde de baryum peut former avec l'eau oxygénée une combinaison définie $BaO^2HO^2.+2HO$ (Schoene).

Préparation du bioxyde de baryum dans les laboratoires. — On peut obtenir le bioxyde de baryum hydraté en traitant l'eau oxygénée par l'eau de baryte, ou bien en abandonnant pendant plusieurs semaines une mince couche d'eau de

baryte au fond d'un grand flacon rempli d'air, exempt d'acide carboniqne. Il se précipite alors sous la forme de cristaux blancs et soyeux, qui ont quelquefois jusqu'à 4 millimètres de côté. Quand l'eau de baryte est concentrée et que l'eau oxygénée contient dix à douze fois son volume d'oxygène, il se produit une si grande quantité de paillettes nacrées d'hydrate de bioxyde de baryum que la liqueur se prend en masse.

D'après Liebig et Woehler (*Pogg. Ann.*, t. XXVI, p. 172), on obtient encore cet hydrate en projetant peu à peu de petites portions de chlorate de potasse sur de la baryte faiblement rouge et reprenant la masse refroidie par de l'eau froide, qui laisse une poudre blanche de bioxyde hydraté.

On prépare ordinairement le bioxyde de baryum anhydre en introduisant de la baryte dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge naissant et dans lequel on fait passer un courant d'oxygène pur et sec ; l'oxygène est absorbé complètement, et si le gaz arrive avec rapidité sur la baryte, il la rend incandescente ; l'opération est terminée lorsque l'oxygène commence à se dégager à l'extrémité du tube. Cette suroxydation de la baryte peut encore être opérée dans une cornue de verre vert ou dans un ballon recouvert d'un lut argileux et placé dans un bain de sable, dont on élève la température jusqu'au rouge sombre.

Préparation industrielle du bioxyde de baryum. — Voici la description de l'appareil employé par M. Boussingault, pour préparer le bioxyde de baryum avec

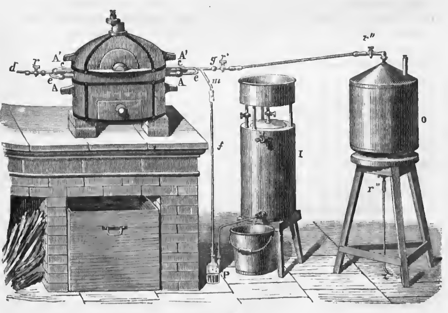


FIG. 2.

l'air atmosphérique, dans le but d'en retirer l'oxygène (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXV, p. 5) : AA, A'A' (fig. 2), tubes en porcelaine contenant la

baryte ; ces tubes sont fermés par des bouchons en liège; on garnit leurs extrémités avec du lut de farine de graine de lin ou avec des manchons de caoutchouc; *cc*, tube en porcelaine dans lequel est la baryte destinée à retenir la plus grande partie de l'acide carbonique de l'air qui entre dans l'appareil par le tube *d* auquel est adapté le robinet *r*. Les tubes AA et A'A' sont mis en communication par de petits tubes de verre *e,e*. Le bouchon du tube A' est traversé par un embranchement auquel sont ajustés : d'une part, le tube *g*, portant un robinet en *r* et communiquant avec l'aspirateur O ; d'autre part, le tube *mf* qui plonge au fond d'un flacon à deux tubulures P, rempli à moitié de mercure ; en cas d'absorption dans les tubes AA et A'A', le mercure s'élève dans le tube *f*. De la seconde tubulure du flacon P part un tube qui s'engage dans le gazomètre I, où se rend l'oxygène qui se dégage. L'eau déplacée se déverse dans un seau installé au-dessous du gazomètre. Lorsque, tous les robinets étant ouverts, l'eau de l'aspirateur s'écoule en *z*, l'air pénètre dans l'appareil par le tube *d* pendant tout le temps que dure l'opération ; on maintient alors la porte du cendrier presque toujours fermée. La cheminée doit également être à peu près close, afin d'entretenir les tubes AA, A'A' au rouge sombre. Lorsqu'au contraire la baryte est oxydée, et que l'on veut expulser l'oxygène, on ferme tous les robinets, on enlève la porte du cendrier et on laisse la cheminée complètement ouverte ; la température s'élève alors très rapidement, et le gaz se rend par le tube *mf* dans le gazomètre I.

Dix kilogrammes de baryte, en s'oxydant complètement, peuvent prendre et rendre ensuite 70 litres d'oxygène ; c'est le chiffre déduit de la théorie. Mais en admettant même que, pour la célérité du travail, il ne faille compter que sur 60 litres, on aurait en agissant sur 100 kilogrammes de matière répartie dans huit à dix cylindres établis dans un fourneau, un dégagement à chaque désoxydation de 6000 litres de gaz oxygène, et comme on exécuterait quatre ou cinq opérations en vingt-quatre heures, un tel système, qui occuperait peu de place, fournirait 24 000 à 30 000 litres de gaz.

Toutefois, au bout de quinze ou vingt opérations alternatives, la baryte, devenue compacte, doit être renouvelée, parce qu'elle a perdu l'énergie de son pouvoir absorbant pour l'oxygène.

M. Gondolo (*Compt. rend. de l'Ac. des sc.*, t. LXVI, p. 488) substitue aux tubes de porcelaine des tubes en fer forgé ou en fonte, qu'il recouvre à l'extérieur d'asbeste et à l'intérieur d'un lut de magnésie, afin de diminuer l'usure du métal et sa porosité. Ces tubes sont engagés dans un fourneau en briques, dont le tirage est réglé par des registres à coulisses. A la baryte, on ajoute un mélange de chaux, de magnésie et d'une faible quantité de manganate de potasse, ce qui empêche le frittage. On a pu, dans ces conditions, faire jusqu'à cent vingt-deux opérations alternatives d'oxydation et de désoxydation.

L'industrie n'a plus le même intérêt à se procurer de l'oxygène à bon marché depuis qu'avec les fours Siemens, on produit des températures telles que la préoccupation des métallurgistes est moins d'en augmenter l'intensité que de trouver des matières assez réfractaires pour les supporter sans être fondues. Quand on a besoin d'oxygène, on peut d'ailleurs l'extraire plus économiquement des oxydes de manganèse, des chlorates, des manganates ou de l'acide sulfurique.

CHLORURE DE BARYUM. ClBa.

Ba.......	68,64	65,94
Cl........	35,46	34,06
	104,10	100,00

Propriétés. — Le chlorure de baryum est blanc, d'une saveur âcre et amère, vénéneux en provoquant des vomissements et des convulsions.

100 parties d'eau en dissolvent, à 15°, 43,5 parties, et à 105°, 77 parties. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, et complètement insoluble dans cet acide un peu concentré. L'alcool absolu froid n'en dissout que 1/400 de son poids.

Le chlorure de baryum anhydre s'échauffe au contact de l'eau, avec laquelle il forme un hydrate de la formule ClBa.2 HO. On obtient cet hydrate, soit en abandonnant longtemps le sel anhydre à l'air, soit en évaporant ou laissant refroidir sa solution. Dans ce dernier cas, il cristallise en tables très aplaties, presque rectangulaires, qui appartiennent à un prisme rhomboïdal droit ; cette forme permet de le distinguer du chlorure de strontium, qui cristallise en longues aiguilles.

Le chlorure de baryum cristallisé est inaltérable à l'air ; sa densité est égale à 3,05. Quand on le soumet à l'action de la chaleur, il décrépite, perd toute son eau vers 200° et entre en fusion au rouge vif sans se décomposer. Il se prend par le refroidissement en une masse translucide, dont le poids spécifique est de 3,70. Cette fusion rend le sel un peu alcalin, par suite d'une décomposition partielle que facilite beaucoup la présence de la vapeur d'eau (Krauss, *Poggend. Ann.*, t. XLIII, p. 140).

Usages — Le chlorure de baryum est employé dans les laboratoires pour reconnaître et doser l'acide sulfurique. On l'utilise en médecine pour combattre les dartres et les maladies scrofuleuses. Dans l'industrie, il sert à la préparation du sulfate de baryte artificiel, ou *blanc fixe;* il empêche les incrustations dans les chaudières à vapeur alimentées avec des eaux séléniteuses.

Préparation du chlorure de baryum ordinaire. — On peut préparer le chlorure de baryum ordinaire en traitant par l'acide chlorhydrique le carbonate de baryte naturel ou le sulfure de baryum brut. Une seconde cristallisation donne un produit assez pur.

On obtient encore ce sel en chauffant pendant une heure environ, à une température d'un rouge vif, un mélange à équivalents égaux de sulfate de baryte et de chlorure de calcium ; il se fait une double décomposition et le chlorure de calcium se change en chlorure de baryum :

$$SO^3.BaO + ClCa = SO^3.CaO + ClBa.$$

Sous l'influence de la chaleur, il se produit donc une réaction inverse de celle

qui s'opère par voie humide, quand on verse une dissolution de sulfate de chaux dans une dissolution de chlorure de baryum :

$$SO^3.CaO + ClBa = SO^3.BaO + ClCa.$$

Pour séparer le chlorure de baryum qui a pris naissance dans la réaction précédente, il faut pulvériser la masse provenant de la calcination et la reprendre par l'eau bouillante, en opérant avec rapidité ; sinon le sulfate de chaux, en présence du chlorure de baryum et de l'eau, régénérerait bientôt du sulfate de baryte et du chlorure de calcium.

On facilite l'opération en ajoutant de la limaille de fer et du charbon au mélange de sulfate de baryte et de chlorure de calcium ; on obtient par la fusion du sulfure de fer et un oxysulfure de calcium insoluble, qui permet de séparer le chlorure de baryum d'une façon plus complète, par l'eau bouillante.

Préparation industrielle du chlorure de baryum. — Dans l'industrie, on prépare plus économiquement ce sel par un procédé dû à Kuhlmann et qui consiste dans la calcination d'un mélange de sulfate de baryte naturel, de charbon et de chlorure de manganèse provenant de la fabrication du chlore. Il se produit du chlorure de baryum, du sulfure de manganèse insoluble et de l'oxyde de carbone :

$$SO^3.BaO + ClMn + 4C = ClBa + SMn + 4CO.$$

Le chlorure de fer, qui accompagne constamment le chlorure de manganèse, se comporte de la même manière.

On se sert pour la calcination de grands fours à réverbère, semblables aux fours à décomposer le sel marin, dont la sole est divisée en deux compartiments séparés par une digue peu élevée. Quand ces fours ont été chauffés pendant quelque temps, on introduit dans le compartiment le plus éloigné du foyer un mélange finement pulvérisé de sulfate de baryte et de houille, puis on fait couler par-dessus le résidu brut de la fabrication du chlore, après avoir saturé l'excès d'acide avec un peu de craie ou de carbonate de baryte naturel. Ce mélange, bien brassé, s'épaissit peu à peu sous l'action de la chaleur ; quand il est à l'état de pâte ferme, on le pousse dans le compartiment le plus rapproché du foyer. La masse se boursoufle et laisse bientôt échapper de petites flammes d'oxyde de carbone, légèrement colorées en vert par la baryte.

Après une heure de calcination au rouge, on défourne une pâte de la consistance de la soude brute, qui donne par le refroidissement une masse noire formée de chlorure de baryum, d'hyposulfite de baryte, de sulfures de manganèse et de fer. Au bout de quelques jours d'exposition à l'air, le chlorure de baryum se désagrège et l'hyposulfite passe à l'état de sulfate.

On en opère alors le lessivage à chaud dans les mêmes appareils que ceux qui servent habituellement au lessivage de la soude brute. Le produit de ce lessivage consiste en une dissolution parfaitement claire de chlorure de baryum à peu près pur qu'il n'y a plus qu'à faire cristalliser. S'il s'y trouve cependant un petit

excès de sulfure de baryum, qui lui donne une coloration jaune, on ajoute jusqu'à décoloration complète une dissolution de chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlore dont on a séparé tout le chlorure de fer par une digestion préalable avec du carbonate de baryte naturel pulvérisé. Si au contraire on constate un faible excès de sel de manganèse, on le sépare avec un peu de sulfure de baryum.

Préparation du chlorure de baryum pur pour les analyses. — Le chlorure de baryum employé dans les analyses chimiques doit être d'une pureté absolue. Or la matière première, qui est toujours le sulfate ou le carbonate de baryte, renferme fréquemment de la strontiane, de la chaux et de l'oxyde de fer. Il est facile de séparer par évaporation et cristallisation les chlorures de fer et de calcium; mais il n'en est pas de même du chlorure de strontium, et c'est précisément ce sel qui peut causer les erreurs les plus graves, l'insolubilité du sulfate de strontiane étant à peu près aussi nette que celle du sulfate de baryte. Il n'est possible d'obtenir du chlorure de baryum exempt de strontium qu'en partant d'un sel de baryte ne contenant pas trace de strontiane.

Il est en outre indispensable de ne pas employer de vases métalliques pour les dissolutions et pour les cristallisations; si l'on se sert, par exemple, de vases de plomb ou de zinc, le chlorure de baryum contient une proportion notable de chlorure de plomb ou de zinc.

BROMURE DE BARYUM. BrBa

PROPRIÉTÉS. — Ce sel est très soluble dans l'eau et cristallise difficilement. Ses cristaux sont des tables rhomboïdales incolores, isomorphes avec le chlorure de baryum, et renfermant comme lui deux équivalents d'eau. Il se dissout dans l'alcool concentré, ce qui permet de le séparer du chlorure de baryum, qui est très peu soluble dans ce réactif. Il a une saveur âcre et amère, encore plus prononcée que celle du chlorure de baryum. Ce sel se comporte en présence de l'acide oxalique comme le bromure de calcium.

PRÉPARATION. — On prépare le bromure de baryum en traitant par l'acide bromhydrique l'eau de baryte, le carbonate ou le sulfure de baryum.

IODURE DE BARYUM. IBa.

PROPRIÉTÉS. — L'iodure de baryum est blanc, infusible, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise en fines aiguilles $IBa + 7HO$, qui se décomposent par l'action de l'air en formant du carbonate de baryte et en prenant une coloration brune due à une certaine quantité d'iode mise en liberté. Ce sel donne avec l'acide oxalique la même réaction que l'iodure de calcium.

PRÉPARATION. — On obtient aisément ce sel en traitant du sulfure de baryum

pulvérisé par une dissolution alcoolique d'iode; la liqueur, filtrée et évaporée dans le vide, donne des cristaux d'iodure de baryum.

La baryte, mise en contact avec l'acide iodhydrique, s'échauffe fortement, et il se produit de l'iodure de baryum et de l'eau.

On peut encore préparer l'iodure de baryum en précipitant une solution aqueuse d'iodure de fer ou de zinc par celle de sulfure de baryum (Labouré, *Journ. de pharm. et de chim.*, t. IV, p. 331).

Enfin, un quatrième procédé, indiqué par Kern (*Chem. News*, 31, 244), consiste à faire agir l'iode sur une solution aqueuse chaude de baryte dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Il se forme d'abord de l'iodure de baryum et de l'iodate de baryte; ce dernier sel est réduit par l'hydrogène sulfuré. On filtre et on évapore à sec.

FLUORURE DE BARYUM. FlBa.

Propriétés. — Le fluorure de baryum est blanc, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les acides azotique, chlorhydrique et fluorhydrique. Quand il s'échauffe en présence de ce dernier acide, cela tient à la présence d'une certaine quantité de silice. Il est indécomposable par la chaleur rouge.

Préparation. — On le prépare en traitant un sel soluble de baryte par un fluorure alcalin, ou mieux en faisant digérer du carbonate de baryte récemment précipité et encore humide avec un excès d'acide fluorhydrique (Berzélius). Il se présente alors sous la forme d'un précipité floconneux.

On l'obtient cristallisé en hexaèdres par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, ou bien en chauffant à 240° du fluorure de baryum amorphe en présence de l'eau acidulée par de l'acide nitrique (Scheerer et Drechsel, *J. pr. Chem.* (2), 7, 63).

FLUOCHLORURE DE BARYUM. ClBa.FlBa.

Propriétés. — Ce sel double est beaucoup plus soluble que le fluorure simple; il se dépose en petits cristaux grenus, et il est en partie décomposable par l'eau qui entraîne surtout du chlorure.

Préparation. — On l'obtient en mêlant simplement du fluorure de potassium ou de sodium avec du chlorure de baryum, ou bien en dissolvant du fluorure de baryum dans l'acide chlorhydrique et précipitant par l'ammoniaque (Berzelius).

HYDROFLUOBORATE DE BARYTE. $FlBa.2Fl^3Bo.2HO$.

Propriétés. — L'hydrofluoborate de baryte se présente sous la forme de longues aiguilles quand il cristallise à une basse température; mais à une température plus élevée, il cristallise en prismes plats, rectangulaires, à quatre pans, dans lesquels les faces les plus larges affectent souvent la forme d'escalier,

comme dans les cristaux de sel marin. Ce sel a une réaction acide; toutefois sa saveur est, comme celle des sels de baryte, à la fois salée et amère. Exposé à une température de 40°, il s'effleurit et perd sa transparence; mais il est déliquescent dans un air humide. Il est intégralement soluble dans l'eau; au contraire, dans l'alcool, il se dédouble en un sel acide qui reste en dissolution et en un composé blanc pulvérulent de composition inconnue. Chauffé au rouge, il dégage du fluorure de bore et laisse un résidu de fluorure de baryum.

Préparation. — Pour préparer ce sel, on sature de l'acide hydrofluoborique étendu par du carbonate de baryte, en évitant avec soin un excès de carbonate qui décomposerait le fluoborate formé. On évapore la liqueur; il se dépose d'abord un peu d'acide borique qui accompagne souvent l'acide hydrofluoborique, puis, quand la dissolution est arrivée à consistance sirupeuse, le sel cristallise (Berzélius).

HYDROFLUOSILICATE DE BARYTE. $3FlBa.2Fl^3Si$.

Préparation. — L'acide hydrofluosilicique, versé dans une dissolution de chlorure de baryum, produit, au bout de quelque temps, de l'hydrofluosilicate de baryte qui se précipite sous forme de cristaux microscopiques.

Propriétés. — Ce sel est presque insoluble dans l'eau, dans l'acide hydrofluosilicique en excès, dans les acides azotique et chlorhydrique très étendus. Il est notablement soluble dans ces deux derniers acides un peu concentrés, et légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, le laisse cristalliser en fines aiguilles, de forme indéterminable.

Chauffé au rouge, il se décompose en fluorure de silicium et fluorure de baryum. L'acide sulfurique, aidé par la chaleur, le transforme en sulfate; mais il faut évaporer à sec et chauffer jusqu'au rouge sombre pour être certain que la transformation est complète.

Une lessive de soude étendue agit sur la solution bouillante de ce sel en vertu d· l'équation suivante :

$$3FlBa.2Fl^3Si + 6NaO = 3FlBa + 6FlNa + 2SiO^3.$$

Une dissolution saturée de sel marin dissout un peu d'hydrofluosilicate de baryte à l'ébullition; par le refroidissement, il se dépose de l'hydrofluosilicate de soude.

En calcinant l'hydrofluosilicate de baryte avec le sel ammoniac, on le transforme partiellement en chlorure de baryum (Stolba, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCVI, p. 22).

SULFURES DE BARYUM.

Le baryum forme avec le soufre plusieurs combinaisons. Celle qui a été la

mieux étudiée est le monosulfure; on ne connaît que d'une manière imparfaite le trisulfure, le tétrasulfure et le pentasulfure. Il y a aussi plusieurs oxysulfures de baryum.

Monosulfure de baryum. SBa. — Le monosulfure de baryum est blanc ou grisâtre, soluble dans l'eau, d'une saveur à la fois alcaline et hépatique. Il cristallise en lames blanches et soyeuses, avec six équivalents d'eau. Il s'oxyde très difficilement à la chaleur rouge.

Le sulfure de baryum ne peut être dissous dans l'eau sans qu'une partie de ce composé se transforme en sulfhydrate de sulfure de baryum, en baryte et en oxysulfure de baryum. Nous avons vu que c'est en faisant bouillir cette dissolution avec un oxyde métallique qu'on obtient souvent l'eau de baryte.

Le sulfure de baryum, calciné dans un courant de vapeur d'eau, donne du sulfate de baryte et de l'hydrogène :

$$SBa + 4HO = SO^3.BaO + 4H.$$

(Lauth, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. V, p. 249.)

On prépare le sulfure de baryum en calcinant au rouge blanc de petites briquettes formées par un mélange intime de cinq parties de sulfate de baryte naturel, une partie de charbon et de l'huile ou de la colle de farine. On fait refroidir les briquettes incandescentes à l'abri de l'air dans des pots de fer à couvercle.

Le produit brut ainsi obtenu contient du charbon en excès; on s'en sert pour la préparation des principaux sels de baryte, notamment de l'azotate, de l'acétate et du chlorure. Quand on le renferme dans un flacon bien bouché et qu'on l'expose pendant quelque temps à l'insolation, il acquiert la propriété de luire dans l'obscurité avec un éclat jaunâtre. On lui donne le nom de *phosphore de Bologne*, parce qu'on en attribue la découverte à un cordonnier de cette ville, appelé Vincento Carciarolo, qui, dit-on, l'aurait obtenu en cherchant à préparer une pâte pour la destruction des rats.

Quand la décomposition du sulfate de baryte par le charbon se fait à une température inférieure au rouge vif, le produit de la calcination, repris par l'eau, donne une liqueur qui contient beaucoup d'hydrate de baryte et de polysulfure de baryum.

On obtient aussi du sulfure de baryum en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de la baryte, ou même du sulfate de baryte, qu'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine. On peut encore faire agir le sulfure de carbone sur la baryte ou sur le carbonate de baryte; il est nécessaire alors que la température soit très élevée pour détruire le carbonate de baryte ou en empêcher la formation.

Trisulfure de baryum. S^3Ba. — Pour préparer le trisulfure de baryum, on fond le monosulfure avec 1/2 de soufre, et on chasse l'excès de soufre à une température qui ne doit pas être supérieure à 360°; on obtient une masse vert

jaunâtre, fusible vers 400°, qui dégage du soufre quand on dépasse cette température. Le trisulfure de baryum ne se dissout que très difficilement dans l'eau chaude, en donnant une liqueur rouge foncé, qui devient rouge jaunâtre à froid, d'une réaction alcaline et sulfureuse, et qui se décompose à l'air.

Tétrasulfure de baryum. S^4Ba. — On obtient le tétrasulfure de baryum en cristaux rouges $S^4Ba.HO$, dont la forme est celle d'un prisme rhomboïdal droit, en dissolvant le monosulfure avec une quantité quelconque de soufre et évaporant. Ces cristaux sont dichroïques; ils peuvent être redissous et recristallisés; leur dissolution s'altère à l'air, et l'alcool en précipite du tétrasulfure avec deux autres composés non analysés (Schöne, *Jahresb. de Kopp et Will*, 1861, p. 124).

Pentasulfure de baryum. S^5Ba.— Le pentasulfure de baryum ne peut exister qu'en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool; on le prépare en faisant bouillir le monosulfure avec une quantité correspondante de soufre (Berzélius). Cette solution, exposée à l'air, se trouble instantanément à sa surface; quand elle est concentrée, elle abandonne du tétrasulfure avec du soufre libre. La dissolution de pentasulfure peut encore dissoudre du soufre à l'ébullition; mais par le refroidissement, celui-ci se sépare en cristallisant en octaèdres microscopiques.

Sulfhydrate de sulfure de baryum. SBa.HS. — Le sulfhydrate de sulfure de baryum cristallise en prismes incolores à quatre pans, très peu solubles dans l'alcool. Au contact de l'air, ce sel s'effleurit et se transforme en hyposulfite et en sulfite de baryte. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'acide sulfhydrique et laisse un résidu de monosulfure de baryum.

OXYSULFURES DE BARYUM.

Une dissolution saturée de sulfure de baryum, laissée immobile pendant un mois ou deux dans un flacon fermé, laisse souvent cristalliser de belles tables hexagonales, incolores. C'est un oxysulfure, dont la formule, d'après H. Rose, est $BaO.9HO + 3SBa.6HO$.

Quand on abandonne à elle-même, également dans un flacon bouché, une dissolution bouillante et filtrée de sulfure de baryum préparé par l'action du charbon sur le sulfate de baryte, il se dépose, pendant les douze premières heures, d'abord des écailles, puis des grains cristallins. Les écailles paraissent correspondre à la formule $4BaO.9HO + 3SBa.6HO$, et les grains à la formule $BaO.10HO + SBa.10HO$. La liqueur, concentrée par la chaleur, abandonne ensuite par le refroidissement des cristaux granuleux de sulfure de baryum hydraté et retient du sulfhydrate de sulfure de baryum.

Ces trois oxysulfures sont décomposés par l'eau bouillante : une moitié du sulfure de baryum passe à l'état d'hydrate de baryte, qui cristallise, et l'autre moitié forme du sulfhydrate de sulfure, qui reste en dissolution.

SULFOCARBONATE DE BARYTE. $SBa.CS^2$.

Le sulfure de baryum se combine facilement au sulfure de carbone pour former un sel jaune citron, cristallin, déliquescent, dont la dissolution, évaporée dans le vide, donne des cristaux transparents d'un jaune pâle.

SULFARSÉNIATES DE BARYTE.

Le pentasulfure d'arsenic, S^5As, se combine en trois proportions différentes avec le sulfure de baryum SBa. Le *sulfarséniate neutre* ou *pyrosulfarséniate*, $(SBa)^2.AsS^5$, s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arséniate de baryte; il est très soluble dans l'eau. Sa dissolution laisse par l'évaporation une masse fendillée d'un jaune citron, qui, soumise à l'action de la chaleur rouge, dégage du soufre et du trisulfure d'arsenic, en se transformant en *sulfarséniate tribasique* ou *normal* $(SBa)^3.AsS^5$.

Ce dernier sel est soluble dans l'eau et s'en sépare, par l'évaporation dans le vide, en paillettes non cristallines. On peut encore le préparer en traitant le pyrosulfarséniate par le sulfure de baryum, ou en traitant par l'alcool une dissolution aqueuse de pyrosulfarséniate. Dans ce dernier cas, le sulfarséniate normal forme un précipité volumineux, blanc et amorphe, tandis qu'il reste en dissolution du *bisulfarséniate de baryte* ou *métasulfarséniate* $SBa.AsS^5$.

SULFARSÉNITES DE BARYTE.

En faisant digérer le trisulfure d'arsenic en excès avec du sulfure de baryum, on obtient le *pyrosulfarsénite de baryte* $(SBa)^2.AsS^3$. C'est une masse rouge brunâtre, d'un aspect gommeux, que l'eau dissout sans se colorer. L'alcool précipite de cette solution aqueuse des flocons cristallins de *sulfarsénite normal*, dont la formule est $(SBa)^3.AsS^3$.

HYPOSULFARSÉNITE DE BARYTE. $SBa.AsS^2$.

L'hyposulfarsénite de baryte est une poudre brun rouge, insoluble dans l'eau, que l'on obtient par double décomposition.

SÉLÉNIURES DE BARYUM.

On prépare le séléniure de baryum en mêlant du sélénite de baryte sec avec un cinquième de son poids de noir de fumée préalablement calciné, et en chauffant le mélange au rouge dans une petite cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Le séléniure qui reste est coloré par un peu de charbon en excès

l se dissout dans l'eau chaude, en subissant une altération analogue à celle du sulfure de baryum.

Le sélénite de baryte, réduit par l'hydrogène au rouge, donne de l'hydrate de baryte et un séléniure de baryum plus élevé, qui se dissout dans l'eau avec une coloration rouge jaunâtre. Les acides en précipitent du sélénium et dégagent en même temps de l'acide sélénhydrique (Berzélius).

SULFOTELLURITE DE BARYTE. $SBa.TeS^2$.

Le sulfotellurite de baryte cristallise en prismes plats, quadrilatères, tronqués obliquement, qui sont volumineux, translucides et d'une couleur jaune pâle. Ils se dissolvent très lentement dans l'eau et se conservent assez longtemps à l'air. On prépare ce composé en faisant bouillir le sulfure de baryum avec le sulfure de tellure et évaporant la dissolution dans le vide (Berzélius).

ARSÉNIURE DE BARYUM.

Quand on chauffe au rouge de la baryte dans un courant de vapeur d'arsenic, il se forme une certaine quantité d'arsénite coloré par de l'arséniure de baryum. Ce mélange, humecté avec de l'eau, dégage un peu d'hydrogène arseniqué, AsH^3 (Gay-Lussac, Soubeiran).

PHOSPHURE DE BARYUM.

Préparation. — On prépare le phosphure de baryum, d'après Berzélius, en jetant du phosphore sur de la baryte anhydre que l'on fait rougir dans un matras à long col; ou bien, d'après M. Dumas, en conduisant, au moyen de l'hydrogène, de la vapeur de phosphore sur de la baryte portée au rouge. Le phosphore est toujours mélangé avec du phosphate de baryte ; voici la réaction qui se produit :

$$7\,BaO + 6\,Ph = 5\,PhBa + PhO^5.2\,BaO.$$

On donne souvent à ce mélange le nom de *phosphure de baryte.*

Propriétés. — Le phosphure de baryum est brun rougeâtre, à reflets métalliques, assez dur. Il est fusible sans décomposition, pourvu que la température ne soit pas trop élevée ; sinon il y a dégagement de phosphore. Il est décomposé par l'eau et donne de l'hypophosphite de baryte et un mélange d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène gazeux et liquide. Le chlore l'attaque vivement à chaud et donne naissance à du chlorure de phosphore, du chlorure de baryum et du phosphate de baryte.

CYANURE DE BARYUM.

Préparation. — On prépare le cyanure de baryum en mélangeant du carbonate de baryte avec des quantités variables (20 à 30 fois son volume) de goudron de houille, de résine, de sciure de bois, de charbon de bois ou de coke, et portant le tout à une température élevée ; il y a alors absorption de l'azote par le charbon barytique. On peut aussi faire passer un mélange d'azote et de gaz d'éclairage sur le mélange de baryte et de charbon, ou bien encore ajouter à ce mélange des matières animales et opérer comme dans le procédé ordinaire de fabrication des cyanures.

Propriétés. — D'après MM. Margueritte et de Sourdeval, auteurs de ce procédé, le cyanure de baryum ainsi produit peut servir à la préparation du cyanure de potassium, du bleu de Prusse, etc. De plus, comme le cyanure de baryum se décompose à la température de 300° environ sous l'influence de la vapeur d'eau pour dégager à l'état d'ammoniaque tout l'azote qu'il contient et laisser du carbonate de baryte, on s'en servirait avantageusement pour la fabrication de l'ammoniaque, de l'acide azotique et des azotates.

AZOTATE DE BARYTE. AzO^5BaO.

AzO^5.....	54,00	41,34
BaO.....	76,64	58,66
	130,64	100,00

Propriétés. — L'azotate de baryte cristallise en octaèdres réguliers, simples ou modifiés, anhydres et inaltérables à l'air, transparents ou blancs. Sa cristallisation est plus facile dans les liqueurs un peu acides que dans une dissolution neutre.

Hirzel a annoncé qu'il avait obtenu, une fois seulement, entre 0° et 12°, de l'azotate de baryte en cubes incolores, contenant deux équivalents d'eau (*Zeitschrift Pharm.*, 1854, p. 40).

L'azotate de baryte a pour densité 3,20. Sa saveur est salée et amère.

Il est soluble dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 5 parties à 0°,8 parties à 15° et 35,71 à 101° (Gay-Lussac). Comme on voit, sa solubilité augmente rapidement avec la température.

Ce sel est beaucoup moins soluble dans une liqueur acide ; quand on verse dans sa dissolution une quantité notable d'acide azotique, il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline. Il est complètement insoluble dans l'acide azotique concentré, de même que dans l'alcool.

La dissolution d'azotate de baryte dans l'eau peut être évaporée à sec, et le résidu maintenu longtemps à 200° sans que le sel se décompose. Cependant en présence des azotates de fer, d'alumine, etc., qui ne résistent pas à cette température, il se décompose partiellement.

A une température supérieure à 200°, l'azotate de baryte décrépite, fond et se transforme en azotite de baryte, qu'une chaleur plus forte décompose d'abord en bioxyde de baryum et en dernier lieu en baryte anhydre, tandis qu'il se dégage de l'oxygène, de l'azote et de l'acide hypoazotique.

D'après C. Rammelsberg (*Deutsch. ch. Ges. Ber.*, 1874, p. 542), le résidu de la calcination du nitrate de baryte ne serait pas seulement de la baryte, mais une combinaison plus oxygénée de la formule $Ba^3O^4 = 2BaO + BaO^2$.

Il détone faiblement avec les corps combustibles ; projeté sur des charbons ardents, il en active la combustion en produisant une lumière blanc jaunâtre.

Préparation. — On prépare l'azotate de baryte en traitant le sulfure de baryum ou le carbonate naturel par l'acide azotique, comme nous l'avons indiqué précédemment à propos de la préparation de la baryte. En soumettant ce sel à deux cristallisations successives, on l'obtient ordinairement très pur.

Il faut éviter d'employer l'acide azotique trop concentré, car on transformerait une partie du sulfure en sulfate, ou bien, dans le cas où l'on attaquerait le carbonate, on déterminerait la formation d'un dépôt d'azotate cristallisé qui empêcherait une décomposition subséquente.

On peut aussi préparer ce sel en mêlant le sulfure de baryum avec une dissolution concentrée d'azotate de soude et portant le mélange à l'ébullition ; il se sépare par le refroidissement des cristaux d'azotate de baryte, et il reste dans l'eau mère du sulfure de sodium (Mohr).

Un troisième procédé, dû à Kuhlmann, consiste à décomposer le chlorure de baryum par une dissolution saturée d'azotate de soude. Les trois quarts de l'azotate de baryte correspondant à l'azotate de soude employé se déposent immédiatement à l'état de petits cristaux. De nouvelles quantités peuvent être obtenues par la concentration des eaux mères et la cristallisation ; enfin les dernières traces de baryte sont séparées à l'état de sulfate artificiel, au moyen d'une addition d'acide sulfurique ou de sulfate de soude ; le liquide qui surnage contient du chlorure de sodium facile à purifier.

Usages. — L'azotate de baryte sert à la préparation de la baryte et du sulfate de baryte. Il entre dans la composition de quelques feux d'artifice, auxquels il donne une couleur verte. On a essayé, mais sans succès, de le substituer au salpêtre dans la poudre de mine. On l'emploie dans les laboratoires, concurremment avec le chlorure de baryum, pour précipiter l'acide sulfurique libre ou les sulfates.

Sels doubles. — L'azotate de baryte forme avec l'azotate de potasse un sel double, à équivalents égaux, que l'on obtient en dissolvant l'un de ces deux sels dans une dissolution saturée de l'autre. Si on mélange les deux dissolutions saturées de nitrate de baryte et de nitrate de potasse, cette combinaison ne se produit pas (Karsten, *Schriften der Berl. Akad.* 1841).

Le nitrate de baryte donne, avec le phosphate d'ammoniaque, un précipité gélatineux qui se comporte comme une véritable combinaison de nitrate et de phosphate de baryte, mais que l'eau bouillante décompose en nitrate soluble et phosphate insoluble (Berzélius).

Enfin on connait encore un autre sel double, l'*acétonitrate*, qui se produit quand on dissout de l'acétate de baryte dans un grand excès d'azotate; il cristallise en gros prismes rhomboïdaux droits à quatre équivalents d'eau (Lucien, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CIII, p. 113).

AZOTITE DE BARYTE. $AzO^3.BaO$.

PROPRIÉTÉS. — L'azotite de baryte est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud ; presque insoluble dans l'alcool absolu. Sa dissolution offre une réaction alcaline; elle ne s'oxyde pas à l'air. Ce sel paraît être dimorphe ; il peut, en effet, cristalliser en prismes hexagonaux réguliers, allongés, ou en prismes courts, rhomboïdaux droits, de 71°,75' (Fischer, *Poggend. Ann.*, t. LXXIV, p. 115).

PRÉPARATION. — On prépare l'azotite de baryte en calcinant doucement l'azotate jusqu'à ce qu'il ne se dégage presque plus d'oxygène, reprenant par l'eau, précipitant par un courant d'acide carbonique la baryte qui s'est formée, et abandonnant ensuite à elle-même la liqueur filtrée et concentrée ; il se dépose d'abord de l'azotate non décomposé, puis de l'azotite. On peut aussi obtenir ce sel en dirigeant dans de l'eau de baryte les vapeurs qui se dégagent de l'acide azotique fumant que l'on chauffe, évaporant la liqueur à sec, et reprenant le résidu par un peu d'eau froide qui laisse tout le nitrate. L'alcool, qui ne dissout pas ce dernier sel, le séparerait bien également de l'azotite. Si l'on veut avoir un produit bien pur, il faut précipiter l'azotite d'argent par le chlorure de baryum.

AZOTITE DE BARYTE ET DE POTASSE.

Lang a décrit un azotite double de baryte et de potasse, $AzO^3.BaO+AzO^3.KO+HO$, qui cristallise en longues aiguilles fines, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool (*Répert. de chim. pure*, t. V, p. 77).

PERCHLORATE DE BARYTE. $ClO^7.BaO$.

PROPRIÉTÉS. — Le perchlorate de baryte se présente sous la forme de longs prismes, solubles dans l'eau et l'alcool, un peu déliquescents. Il se change par la calcination en chlorure de baryum; mais il faut chauffer avec beaucoup de précaution pour éviter les projections.

PRÉPARATION. — On prépare le perchlorate de baryte soit en neutralisant l'acide perchlorique par la baryte ou le carbonate de baryte, soit en décomposant le perchlorate de zinc par l'eau de baryte.

CHLORATE DE BARYTE. $ClO^5.BaO.HO$.

Propriétés. — Le chlorate de baryte est soluble dans quatre parties d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante ; il ne se dissout pas dans l'alcool. Il est isomorphe avec les bromates de baryte et de strontiane, et cristallise en prismes rhomboïdaux.

Ce sel se décompose sous l'action de la chaleur, et il reste un résidu de chlorure de baryum faiblement alcalin ; l'oxygène commence à se dégager à 25° et la fusion se produit à 400°. Quand on le chauffe trop rapidement, il devient incandescent et fait explosion. Mélangé avec un corps combustible, tel que le soufre ou le charbon, il détone par le choc. Un mélange de ce sel avec du benjoin et de la fleur de soufre s'enflamme au contact d'une goutte d'acide sulfurique et brûle avec une belle flamme verte.

Préparation. — Pour préparer le chlorate de baryte, il suffit de saturer l'acide chlorique par l'hydrate de baryte ou le carbonate de baryte et d'évaporer jusqu'à cristallisation.

CHLORITE DE BARYTE. $ClO^3.BaO$.

Préparation. — On obtient le chlorite de baryte en saturant l'acide chloreux par l'hydrate de baryte ; la liqueur doit être évaporée jusqu'à pellicule et abandonnée ensuite dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, pour que le sel cristallise. Quand l'évaporation est plus lente, il y a décomposition.

Propriétés. — Ce sel est anhydre, très soluble ; il se décompose, à la température de 255°, en chlorate de baryte et chlorure de baryum (Millon).

PERBROMATE DE BARYTE.

Le perbromate de baryte se prépare par double décomposition. C'est un précipité blanc, grenu, très peu soluble, même dans l'eau bouillante (Kammerer, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 129).

BROMATE DE BARYTE. $BrO^5.BaO.HO$.

Propriétés. — Le bromate de baryte cristallise en petits prismes éclatants, isomorphes avec le chlorate de baryte, contenant 1 équivalent d'eau, qui peut être chassé à 200°. Ce sel est peu soluble ; il exige, pour se dissoudre, 130 parties d'eau froide et 24 parties d'eau bouillante. Quand on le chauffe, il se décompose violemment avec production de lumière ; projeté sur des charbons ardents, il détone en donnant une lumière verte. Les acides sulfurique ou chlorhydrique en séparent du brome.

Préparation. — Pour préparer le bromate de baryte, on mélange deux dissolutions bouillantes : l'une de 100 parties de bromate de potasse, l'autre de 160 parties d'acétate de baryte ou de 74 parties de chlorure de baryum sec ; par le refroidissement, il se forme des cristaux de bromate. On peut encore retirer une petite quantité de ce sel par l'évaporation de l'eau mère (Rammelsberg).

PERIODATES DE BARYTE.

On connaît trois periodates de baryte. Le premier a pour formule $IO^7.(BaO)^5$; sa composition correspond ainsi à celle de l'acide hyperiodique cristallisé $IO^7.5HO$. C'est un sel blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique, que l'on obtient en calcinant l'iodate de baryte dans une cornue :

$$5(IO^5.BaO) = 4I + 18O + IO^7.(BaO)^5.$$

Le second periodate a aussi une constitution remarquable : la baryte s'y trouve seulement substituée à la moitié de l'eau contenue dans l'acide, en sorte qu'il a pour formule $(IO^7)^2.(BaO.HO)^5$. On le prépare, soit en mêlant d'ammoniaque caustique le sel précédent dissous dans l'acide nitrique, soit en précipitant une dissolution d'azotate de baryte par du periodate de soude. On obtient ainsi un précipité un peu gélatineux, quelquefois jaunâtre, qui, à la température de 100°, perd l'eau qu'il contient en même temps qu'une partie de son oxygène (Rammelsberg, *Poggend. Ann.*, t. XLIV, p. 545).

Le troisième periodate $IO^7.(BaO)^2.(HO)^3$ se présente sous la forme d'un précipité blanc, qui se dépose quand on traite par l'eau de baryte une dissolution de periodate de soude basique, aiguisée d'acide azotique. Par la calcination au rouge, ce sel se décompose de la manière suivante :

$$5[IO^7.(BaO)^2.(HO)^3] = 2[IO^7.(BaO)^5] + 3I + 21O + 15HO.$$

(Langlois, *Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XXXIV, p. 257.)

Le periodate neutre de baryte est inconnu.

IODATE DE BARYTE. $IO^5.BaO$.

Propriétés. — L'iodate de baryte est une poudre blanche, très peu soluble, qui exige pour se dissoudre 1746 parties d'eau à 15° et 600 d'eau bouillante. Quand on le dissout dans l'acide nitrique un peu étendu et chaud, il cristallise par le refroidissement en petits prismes isomorphes avec le bromate et le chlorate ; il contient alors un équivalent d'eau de cristallisation qui s'échappe à 130°. Mis sur des charbons incandescents, il ne fond pas, mais il projette une lumière phosphorescente et détone incomplètement. Soumis à la distillation, il donne de l'oxygène et de l'iode, en laissant un résidu d'iodate de baryte quadribasique.

Préparation. — On peut préparer ce sel en saturant l'eau de baryte par l'iode. Mais le meilleur procédé consiste à précipiter une dissolution d'iodate de potasse par une quantité suffisante d'azotate de baryte ou de chlorure de baryum. On lave deux ou trois fois le précipité d'iodate de baryte avec de l'eau froide, puis on le fait bouillir avec de l'acide iodique, pour le débarrasser complètement du sel étranger (Millon, *Ann. de chim. et de phys.*, (3), t. IX, p. 407).

SULFATE NEUTRE DE BARYTE. $SO^3.BaO$.

SO^3......	40,00	34,29
BaO......	76,64	65,71
	116,64	100,00

Propriétés physiques. — Le sulfate de baryte est un des corps les moins solubles que l'on connaisse ; 1 partie de ce sel exige 200000 à 300000 parties d'eau pour se dissoudre. En présence d'un acide, sa solubilité augmente notablement ; il se dissout dans :

23 072	parties d'acide chlorhydrique froid, de 1,03 de densité;	
4 887	—	— chaud, de 1,02;
9 273	—	nitrique, de 1,02;
40 800	—	acétique, de 1,02.

Il est très sensiblement soluble dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque et dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. Cette dernière solution, étendue d'eau, abandonne une partie du sulfate ; laissée à elle-même, elle donne par le refroidissement un sel cristallisé en aiguilles brillantes, qui a été considéré comme un bisulfate de baryte $(SO^3)^2.BaO.HO$ (Berzélius).

Le sulfate de baryte, précipité par le chlorure de baryum, retient toujours une certaine quantité de ce dernier sel, qu'on ne peut enlever par le lavage. Cette quantité s'élève à $\frac{1}{500}$ du poids du sulfate de baryte, quand le lavage a été poussé aussi loin que possible (Siegle, *Journ. für prakt. Chim.*, t. LXIX, p. 142).

Le sulfate de baryte fond à une température élevée, en un émail blanc.

On peut obtenir le sulfate de baryte cristallisé comme le sel naturel, soit en fondant, dans un creuset bien fermé, du sulfate de soude avec du chlorure de baryum (Manross); soit en faisant chauffer pendant soixante heures, à 250° environ, un tube scellé contenant du sulfate de baryte récemment précipité et du bicarbonate de soude ou de l'acide chlorhydrique concentré (de Senarmont).

Propriétés chimiques. — Le sulfate de baryte est complètement indécomposable par une forte chaleur rouge ; à cette température, le charbon le réduit à l'état de sulfure. En mélange intime avec la limaille de fer, il donne au rouge de l'oxyde de fer et du sulfure de baryum que l'on peut séparer par l'eau. La limaille de zinc le décompose à la même température, et il se forme

une masse compacte, verdâtre, renfermant de la baryte, de l'oxyde et du sulfure de zinc, de laquelle il est difficile de séparer la baryte parce que cette base constitue avec l'oxyde de zinc un composé que l'eau ne détruit qu'en partie (D'Heureuse, *Ann. de Millon*, 1849, p. 80). Les carbonates alcalins décomposent incomplètement le sulfate de baryte, soit par la voie sèche, soit par la voie humide.

Le sulfate de baryte se décompose partiellement à la chaleur blanche; à la température de la fusion du fer, il perd tout son acide sulfurique et une partie de la base disparaît en même temps. Dans les recherches analytiques, il faut donc avoir soin de calciner ce sel à une température peu élevée (Boussingault, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. LXIV, p. 1159).

Le sulfate de baryte peut se combiner par voie sèche avec le sulfate de soude (Berthier). Il forme également avec le sulfate d'ammoniaque une combinaison qui cristallise en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'acide chlorhydrique, que l'on prépare en mêlant une dissolution de sulfate d'ammoniaque saturée d'ammoniaque avec une dissolution de chlorure de baryum, puis ajoutant de l'eau de baryte à la liqueur.

État naturel.—Le sulfate de baryte, que l'on désigne en minéralogie sous les noms de *baryte sulfatée*, *barytine* ou *spath pesant*, est très abondant dans la nature. Il forme des filons dans lesquels il est la seule matière de remplissage, et plus souvent il accompagne des minerais métalliques, tels que ceux de plomb, d'argent, d'antimoine, de cuivre, de mercure, de tellure argentifère; on le trouve aussi disséminé irrégulièrement dans des terrains stratifiés.

Le sulfate de baryte est rarement en cristaux parfaitement nets et bien transparents, possédant trois clivages faciles qui déterminent un prisme droit rhomboïdal de 101° 40′. Généralement il est blanc opaque ou blanc grisâtre, en masses cristallines, fibreuses, saccharoïdes, compactes ou terreuses. Sa densité est comprise entre 4,35 et 4,58 ; sa dureté est de 3,5. Ces caractères le rendent facile à distinguer des autres minéraux.

Voici la composition des différentes variétés de baryte sulfatée :

	a	b	c	d	e	f
Sulfate de baryte	99,55	99,37	98,20	97,80	94,10	97,50
Sulfate de strontiane	»	»	»	»	»	0,85
Sulfate de chaux	»	»	»	1,40	3,40	0,80
Oxyde de fer, alumine et silice	0,45 (avec l'eau)	0,05	0,60	0,10	2,50	0,15
Eau		0,07	»	»	»	0,70
Matières bitumineuses	»	»	1,20	0,60	»	»
	100,00	99,49	100,00	99,90	100,00	100,00

	g	h	i	k	l
Sulfate de baryte	92,60	86,50	51,50	83,48	89,47
Sulfate de strontiane	»	»	»	15,12	1,85
Sulfate de chaux	5,40	8,60	48,50	0,89	»
Oxyde de fer, alumine et silice	1,50	3,20	»	0,25	8,44
Eau	0,50	»	»	»	0,08
Matières bitumineuses	»	1,40	tr. de fluor	»	»
	100,00	99,70	100,00	99,74	99,84

a, Baryte sulfatée cristallisée du Cumberland; *b*, baryte sulfatée lamelleuse de Nutfield; *c*, baryte sulfatée laminaire fétide de Kongsberg; *d*, baryte sulfatée saccharoïde gris clair de Pezey (Savoie); *e*, baryte sulfatée fibreuse de Bologne; *f*, baryte sulfatée bacillaire du Hartz; *g*, baryte sulfatée concrétionnée de Chaude-Fontaine; *h*, baryte sulfatée compacte gris clair très argileuse de Curban (Basses-Alpes); *i*, baryte sulfatée du Derbyshire; *k*, baryte sulfatée de Goerzig (Prusse); *l*, baryte sulfatée de Naurod (Nassau).

Préparation. — On obtient artificiellement le sulfate de baryte en précipitant un sel de baryte soluble par l'acide sulfurique ou un sulfate. Le précipité qui se produit est excessivement divisé et très blanc; il peut se combiner avec une petite quantité des sels qui ont servi à le préparer.

Voici quel est le procédé suivi pour préparer industriellement le sulfate de baryte artificiel (Kuhlmann, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. XLVII). On introduit dans de grandes cuves la dissolution de chlorure de baryum obtenue par le lessivage du chlorure brut et purifiée (voy. p. 12), et on ajoute de l'acide sulfurique des chambres de plomb, étendu d'eau et marquant 30 degrés à l'aréomètre de Baumé, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. A ce moment on brasse le tout et on laisse reposer. Le sulfate de baryte se sépare promptement; ce qui permet de siphonner le liquide surnageant, qui consiste en acide chlorhydrique à 6° B.

Cet acide peut directement s'appliquer à divers usages, tels que l'acidification des os, la revivification du noir animal, la production de quelques chlorures, etc. Il peut d'ailleurs être concentré à l'air libre jusqu'à 14° B., sans perte sensible; il présente alors un maximum de fixité et bout à 100°.

Le sulfate de baryte artificiel ainsi obtenu est soumis à un lavage méthodique qui enlève l'acide libre, puis il est transformé en une pâte ferme au moyen d'un filtre à sac. On rend l'expulsion de l'eau plus rapide et plus complète par la pression ou la force centrifuge, et quand la pâte est raffermie on la renferme dans des tonneaux pour la livrer au commerce; elle contient dans cet état 30 à 32 pour 100 d'eau. On peut dessécher ce produit et le mettre en pains par les procédés usités pour la céruse; mais pour la plupart de ses emplois, il vaut mieux le conserver à l'état de pâte, parce que, après une dessiccation avancée, il reprend difficilement l'état de division extrême qu'il possède au moment de sa précipitation.

En remplaçant le chlorure de baryum par de l'azotate de baryte, on obtient du sulfate de baryte et de l'acide nitrique à 10 ou 11 degrés. Si l'on voulait obtenir immédiatement un acide d'un degré plus élevé, le sulfate aurait un aspect cristallin. La concentration de l'acide azotique peut avoir lieu par la seule ébullition, sans grande perte, jusqu'à 25 degrés; on effectue cette opération dans des vases en verre, en grès ou en porcelaine.

Usages. — Le sulfate de baryte naturel est employé comme fondant dans les usines à cuivre, pour la fabrication de certains verres, pour allonger la céruse, pour l'apprêt des calicots, et enfin pour la préparation de la baryte et des autres sels de baryte dans les laboratoires.

Comme cette substance, en masses compactes, résiste à l'action des divers agents corrosifs, tels que la lessive bouillante, la plupart des sels acides, le sel marin, le salpêtre, les acides chlorhydrique et phosphorique chauds, l'acide sulfurique étendu et froid, etc., on l'utilise dans quelques fabriques de produits chimiques pour construire économiquement les bassins destinés à contenir ces divers agents. Pour cela, on double le fond et les parois de ces récipients, construits en bois ou en pierre, avec des lames bien dressées de baryte sulfatée, et on remplit les joints avec un mastic composé de la même substance pulvérisée et d'une dissolution épaisse de caoutchouc dans l'essence de térébenthine.

Le sulfate de baryte artificiel, désigné sous les noms de *blanc fixe*, de *blanc de baryte*, a de nombreuses applications et l'industrie en consomme maintenant de grandes quantités. On s'en sert pour la peinture, le blanchiment des plafonds, le satinage des papiers de tenture, le glaçage des cartes et cartons, la confection de ces papiers imitant le linge avec lesquels on fabrique des cols et poignets de chemise, etc.

BISULFATE DE BARYTE. $2SO^3.BaO$.

Certains composés du baryum, tels que l'oxyde, le sulfure, le chlorure, le chlorate, l'iodate, l'azotate, le phosphate, le borate, le chromate, le carbonate et plusieurs autres sels à acides organiques, se dissolvent dans l'acide sulfurique monohydraté, en donnant naissance à du sulfate de baryte qui se précipite, du jour au lendemain, sous forme d'aiguilles radiées groupées en houppes soyeuses (Liés-Bodard et Jacquemin, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. LXVI, p. 1206). Nous avons vu plus haut qu'on obtient également du bisulfate de baryte en laissant refroidir une dissolution bouillante de sulfate neutre dans l'acide sulfurique. Ce sel peut être anhydre, ou hydraté avec deux équivalents d'eau ; il est décomposé par l'eau en sulfate neutre et acide sulfurique.

SULFITE DE BARYTE. $SO^2.BaO$.

Le sulfite de baryte est blanc, insipide, insoluble dans l'eau, anhydre et inaltérable à l'air. Il décrépite par la chaleur ; chauffé en vase clos, il se dédouble en sulfate et sulfure de baryum. Il se dissout à chaud dans une dissolution d'acide sulfureux, et cristallise ensuite, par une évaporation lente ou par le refroidissement, soit en prismes hexagonaux, soit en petits tétraèdres à angles obtus.

Ce sel se prépare par double décomposition.

HYPOSULFATE DE BARYTE. $S^2O^5.BaO$.

Propriétés. — L'hyposulfate ou dithionate de baryte se présente sous la forme de prismes à quatre pans (rhomboïdaux obliques) terminés par des sommets

à quatre faces, contenant quatre équivalents d'eau, lorsqu'il a cristallisé dans une dissolution soumise à l'évaporation spontanée ; mais quand il cristallise par le refroidissement d'une liqueur concentrée, il affecte la forme de prismes rhomboïdaux droits, contenant seulement deux équivalents d'eau. Les premiers cristaux s'effleurissent à l'air et deviennent opaques en perdant la moitié de leur eau. Les seconds au contraire sont inaltérables à l'air ; ils sont solubles dans 1,1 partie d'eau bouillante et dans 4,04 parties d'eau à 18°, insolubles dans l'alcool ; leur saveur est amère et astringente, et ils décrépitent fortement quand on les chauffe, en dégageant de l'eau et abandonnant un résidu de sulfate de baryte (Heeren, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XL, p. 34).

Préparation. — On prépare ce sel en traitant une dissolution d'hyposulfate de manganèse par l'eau de baryte ou le sulfure de baryum, et concentrant la liqueur jusqu'à cristallisation.

En saturant l'acide sulfureux par le carbonate de baryte délayé dans l'eau, on obtient du bisulfite de baryte. Si l'on chauffe ce liquide, filtré rapidement, dans un tube scellé, il se forme du sulfate de baryte, de l'acide sulfurique libre, ainsi qu'un autre acide de la série thionique, et il reste de l'acide sulfureux (C. de Saint-Pierre, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. LXXIV, p. 53).

HYPOSULFITE DE BARYTE. $S^2O^2.BaO$.

Propriétés. — L'hyposulfite de baryte est un sel peu soluble, qui cristallise en aiguilles transparentes renfermant un équivalent d'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne une partie de son eau vers 170° ; au-dessus de cette température, il perd du soufre et le reste de l'eau et laisse un résidu de sulfure de baryum, de sulfate de baryte et de sulfite de baryte :

$$6(S^2O^2.BaO) = SBa + 3(SO^3.BaO) + 2(SO^2.BaO) + 6S.$$

(Rose, Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. LVI, p. 26.)

Préparation. — On peut préparer ce sel en ajoutant de l'acide sulfureux à une dissolution de sulfure de baryum, ou bien en exposant une dissolution de ce dernier composé à l'action oxygénante de l'air. Mais il est préférable de traiter une dissolution d'hyposulfite de soude par l'acétate de baryte; le sel se dépose; on verse ensuite de l'alcool dans la liqueur pour précipiter complètement l'hyposulfite de baryte, tandis que l'acétate de soude reste en dissolution.

TRITHIONATE DE BARYTE. $S^3O^5.BaO$.

On obtient ce sel en saturant l'acide trithionique par le carbonate de baryte et mêlant à la liqueur un grand excès d'alcool ; il se dépose en paillettes brillantes, à deux équivalents d'eau, dont la solution aqueuse s'altère très rapidement avec production de sulfate (Kessler, *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, p. 250).

TÉTRATHIONATE DE BARYTE. $S^4O^5.BaO$.

Le tétrathionate de baryte affecte la forme de gros cristaux tabulaires, à deux équivalents d'eau, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcol. On le prépare en décomposant une dissolution d'hyposulfite de baryte par l'iode, $2(S^2O^2.BaO) + I = IBa + S^4O^5.BaO$, et séparant le téthrationate de l'iodure de baryum par cristallisation, ou bien en traitant une dissolution d'acide tétrathionique par son équivalent d'acétate de baryte et ajoutant de l'alcool.

PENTATHIONATE DE BARYTE. $S^5O^5.BaO$.

Ce sel se présente sous la forme de prismes à base carrée, très solubles dans l'eau. L'alcool fort le précipite de sa solution aqueuse à l'état d'aiguilles soyeuses, transparentes, qui se transforment dans la liqueur en gros cristaux en retenant fortement de petites quantités d'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se décompose en donnant de l'eau, du soufre, de l'acide sulfureux et du sulfate de baryte. Sa dissolution aqueuse se décompose également sous l'influence de la chaleur pour laisser déposer des cristaux prismatiques dont la formule est $S^4O^5.BaO.S^5O^5.BaO.6HO$ (Ludwig, *Ann. de Millon*, 1848, p. 19).

SÉLÉNIATE DE BARYTE. $SeO^3.BaO$.

Le séléniate de baryte est une poudre blanche tout aussi insoluble dans l'eau et l'acide nitrique que le sulfate de baryte. Il est incomplétement décomposé par l'acide sulfurique. A l'ébullition, l'acide chlorhydrique le transforme en sélénite. Chauffé dans un courant rapide d'hydrogène, il se change avec ignition en séléniure de baryum. On le prépare par double décomposition (Berzélius).

SÉLÉNITES DE BARYTE.

Le *sélénite de baryte neutre*, $SeO^2.BaO$, est blanc, pulvérulent, anhydre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides sélénieux, chlorhydrique et azotique, difficilement fusible. On le prépare par double décomposition.

Le *bisélénite de baryte*, $(SeO^2)^2.BaO$, se produit quand on sature l'acide sélénieux par du carbonate de baryte. Si on ne laisse pas le moindre excés d'acide, la dissolution laisse déposer, par l'évaporation spontanée, une masse confusément cristallisée, blanche, très lentement soluble dans l'eau. En présence d'un petit excés d'acide, ce bisélénite se dépose en petits grains ronds, composés de rayons concentriques dont la surface est quelquefois polie. En ajoutant de l'ammoniaque à sa dissolution, on obtient un précipité de sélénite neutre (Berzélius).

TELLURATES DE BARYTE.

On connaît trois tellurates de baryte, qui s'obtiennent par double décomposition d'un tellurate alcalin et du chorure de baryum.

Le *tellurate neutre*, $TeO^3.BaO$, est une poudre blanche, pesante, légèrement soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, soluble dans l'acide azotique. Au moment de sa précipitation, il contient trois équivalents d'eau que l'on peut chasser à une température supérieure à 200°.

Le *bitellurate* $(TeO^3)^2.BaO$ forme une masse floconneuse, plus soluble dans l'eau et plus légère que le sel neutre. L'eau finit par le décomposer en tellurate neutre et quadritellurate.

Le *quadritellurate de baryte*, $(TeO^3)^4.BaO$, est encore plus soluble et plus léger que les deux sels précédents; il est jaune à chaud, et blanc à froid. Il se dissout dans l'acide acétique (Berzélius).

TELLURITES DE BARYTE.

Le *tellurite neutre*, $TeO^2.BaO$, obtenu par voix humide, est blanc, volumineux, soluble dans beaucoup d'eau. Préparé par voie sèche, à l'aide d'un mélange d'acide tellureux et de carbonate de baryte que l'on fait fondre à la température rouge, il forme une masse blanche cristalline, peu soluble dans l'eau bouillante. Sa dissolution aqueuse a une réaction alcaline; l'acide carbonique la trouble.

Le *quadritellurite*, $(TeO^2)^4.BaO$, se produit quand on traite le sel neutre par l'acide azotique très étendu. Il fond au rouge naissant, et se prend, par le refroidissement, en un verre limpide incolore (Berzélius).

PHOSPHATES DE BARYTE.

On distingue trois séries de phosphates de baryte : les *phosphates ordinaires* ou *normaux*, le *pyrophosphate* et les *métaphosphates*.

Phosphates normaux. — 1° Le *phosphate tribasique*, $PhO^5.(BaO)^3$, se produit quand on verse une dissolution de phosphate tribasique de soude dans une dissolution de chlorure de baryum; il se forme un précipité pulvérulent, lourd, qui renferme de l'eau très difficile à expulser.

2° Le *phosphate bibasique* ou *neutre*, $PhO^5.(BaO)^2.HO$, s'obtient également par double décomposition, à l'aide d'un sel de baryte soluble et du phosphate neutre de soude ou d'ammoniaque. Il se dépose en écailles cristallines, solubles dans 20500 parties d'eau, moins solubles dans l'ammoniaque, un peu plus solubles dans les sels ammoniacaux ou les chlorures de baryum et de sodium, très solubles dans les acides azotique, chlorhydrique et acétique étendus. On se fonde souvent, dans les analyses chimiques, sur la solubilité de ce phosphate dans l'acide azotique pour le séparer du sulfate de baryte, qui est complètement inso-

luble dans cet acide. L'ammoniaque en excès précipite de sa solution acide du phosphate tribasique ou une combinaison de phosphate tribasique et de phosphate bibasique.

3° Quand on fait digérer une dissolution concentrée d'acide phosphorique avec du phosphate neutre de baryte, on obtient, par l'évaporation, le *phosphate acide*, ou *monobasique*, $PhO^5.BaO.(HO)^2$, sous forme cristalline. Ce sel est blanc, inaltérable à l'air, d'une saveur faiblement acide, soluble dans les acides étendus sans décomposition ; l'eau, au contraire, le dédouble en acide phosphorique et phosphate neutre.

4° Si on ajoute de l'alcool à la dissolution acide du sel précédent, on obtient un précipité blanc, volumineux, soluble dans l'eau, de *phosphate sesquibasique de baryte*, $(PhO^5)^2.(BaO)^3$.

Pyrophosphate de baryte. — On prépare le pyrophosphate de baryte en précipitant une dissolution de baryte par l'acide pyrophosphorique, ou le pyrophosphate de soude par un sel soluble de baryte. Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, très peu soluble dans l'eau et dans les acides pyrophosphorique et sulfureux aqueux, plus soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, insoluble dans l'acide acétique, le sel ammoniac et le pyrophosphate de soude. Il se combine avec le pyrophosphate de soude pour former un sel double $[PhO^5.(BaO)^2]^3.[(PhO^5.(NaO)^2]^2.3HO$, qui prend naissance quand on verse goutte à goutte une dissolution de chlorure de baryum dans une solution bouillante de pyrophosphate de soude maintenu en excès.

Métaphosphates de baryte. — 1° Le *monométaphosphate de baryte*, $PhO^5.BaO$, est une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et surtout dans l'acide sulfurique concentré, que l'on obtient en dissolvant du carbonate de baryte dans un excès d'acide phosphorique ordinaire et évaporant la liqueur jusqu'à 316°.

2° Le *bimétaphosphate de baryte* se prépare par double décomposition, à l'aide d'un sel soluble de baryte et du bimétaphosphate de soude ou d'ammoniaque. C'est un sel cristallisé, dont la formule est $(PhO^5)^2.(BaO)^2.2HO$, peu soluble dans l'eau, indécomposable, même à chaud, par les acides chlorhydrique et azotique concentrés, mais décomposable par l'acide sulfurique ou par une dissolution de carbonate de soude, qui devient anhydre au-dessus de 250° et qui se transforme par la calcination.

3° Le *trimétaphosphate* se prépare, comme le précédent, par double décomposition. Il est un peu plus soluble dans l'eau et cristallise en beaux prismes rhomboïdaux qui ont pour formule $(PhO^5)^3.(BaO)^3.3HO$, qui perdent toute leur eau à une température supérieure à 100° et sont modifiés par la calcination.

4° L'*hexamétaphosphate* $(PhO^5)^6.(BaO)^6$ se présente, quand il vient d'être préparé par double décomposition, sous forme d'un précipité gélatineux, soluble dans le sel ammoniac et l'acide nitrique, et que la dessiccation rend cassant et translucide.

PHOSPHITES DE BARYTE.

Le *phosphite neutre de baryte,* $PhO^3.(BaO)^2.2HO$, se précipite au bout de quelques jours dans une liqueur formée par le mélange de deux dissolutions : l'une de phosphite de soude, l'autre de chlorure de baryum. Ce sel a une apparence cristalline, s'effleurit à l'air et se transforme en phosphate neutre par la calcination (Berzelius).

On prépare le *biphosphite,* $PhO^3.BaO.5HO$, en dissolvant le sel neutre dans l'acide phosphoreux et évaporant doucement la liqueur; il forme alors une masse sirupeuse qui, desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, produit de petits cristaux grenus, très déliquescents. La chaleur décompose partiellement sa dissolution et en sépare des cristaux lamellaires très brillants de phosphite neutre.

HYPOPHOSPHITE DE BARYTE. $PhO.BaO.3HO$.

L'hypophosphite de baryte se produit quand on fait bouillir du phosphore avec de l'hydrate de baryte. Si l'on mêle de l'alcool à sa dissolution aqueuse jusqu'à ce qu'elle commence à perdre sa transparence, le sel se dépose peu à peu par le repos en beaux prismes d'un éclat nacré, flexibles et inaltérables à l'air; il renferme trois équivalents d'eau dont l'un s'en va à 100°, tandis que les deux autres ne disparaissent qu'à une température si élevée que le phosphore s'oxyde à leurs dépens; c'est ce qui a fait penser à M. Wurtz que ces deux équivalents sont de l'eau de constitution. Si l'on traite la dissolution d'hypophosphite par l'acide hypophosphoreux, les cristaux ont la forme de tables carrées et diffèrent des précédents en ce qu'ils contiennent un équivalent d'eau en moins.

Une dissolution d'hypophosphite de baryte, chauffée avec de la potasse caustique, donne naissance à de l'hydrogène et à du phosphite de baryte. Le même sel, soumis à l'action de la chaleur dans une cornue, produit de l'hydrogène phosphoré, qui se dégage, et un résidu de phosphate de baryte (Rose, Wurtz, *Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XVI).

ARSÉNIATES DE BARYTE.

On prépare l'*arséniate de baryte neutre,* $AsO^5.(BaO)^2$, en versant goutte à goutte une dissolution d'arséniate de soude cristallisé dans une dissolution de chlorure de baryum. Il se forme un précipité qui disparaît au premier moment, puis, après quelques instants, la liqueur laisse déposer une masse cristalline peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, d'où il cristallise facilement en octaèdres à base carrée, à deux équivalents d'eau. L'eau chaude décompose ce sel en *arséniate acide*, $AsO^5.BaO$, et en *arséniate tribasique*, A $O^5.(BaO)$ Schieffer).

On peut obtenir encore l'arséniate acide en saturant la baryte par l'acide arsénique jusqu'à l'apparition d'un précipité ; ce sel est soluble et cristallisable.

Quant à l'arséniate tribasique, on le prépare également d'une autre manière en précipitant le chlorure de baryum par une solution ammoniacale d'acide arsénique. Il est très peu soluble; il exige pour se dissoudre environ 2000 parties d'eau froide et 33000 parties d'eau ammoniacale; il se dissout mieux dans une solution de sel ammoniac (Field).

ARSÉNIATE DOUBLE DE BARYTE ET D'AMMONIAQUE.

L'arséniate de baryte se combine avec l'ammoniaque pour former un sel double, $AsO^5.(BaO)^2.(AzH^3.HO)^2.2HO$, pulvérulent, cristallin, qui, vu au microscope, a l'aspect de prismes déliés. Ce composé se produit quand on dissout l'arséniate de baryte dans l'acide azotique, que l'on précipite par l'ammoniaque et qu'on laisse le précipité dans la liqueur jusqu'à ce qu'il soit transformé en poudre cristalline (Baumann).

ARSÉNITE DE BARYTE.

L'arsénite de baryte est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus et les sels ammoniacaux, que l'on produit en ajoutant de l'acide arsénieux à un excès d'hydrate de baryte.

CARBONATE DE BARYTE. $CO^2.BaO$.

CO^2 ……	22,00	22,30
BaO ……	76,64	77,70
	98,64	100,00

État naturel. — Le carbonate de baryte neutre, que les minéralogistes appellent *baryte carbonatée* ou *withérite*, se rencontre dans la nature à deux états différents : en cristaux, ou en rognons arrondis à texture fibreuse et rayonnée. On le trouve dans des filons de galène, dans les terrains de transition et carbonifère, dans le granite et le porphyre, en Angleterre, en Styrie, en Silésie, au Chili, etc. Il est toujours blanc ; sa densité est de 4,2 à 4,3 ; sa dureté 3 à 3,5.

Les cristaux définis sont ordinairement des prismes à six faces, qui dérivent d'un prisme rhomboïdal droit; ils sont très purs et leur composition répond bien à la formule $CO^2.BaO$. Le carbonate en masses cristallines ou en rognons est au contraire rarement pur; il contient presque toujours du sulfate de baryte, du carbonate de chaux, de l'oxyde de fer, et quelquefois du sulfate et du carbonate de strontiane, du quartz et de l'argile. Voici, par exemple, la composition d'un échantillon de baryte carbonatée de Brownley-Hill (Cumberland), auquel

Thomson a donné le nom de *sulfato-carbonate de baryte*, à cause de la forte proportion de sulfate de baryte qu'il renferme :

Carbonate de baryte	64,72
Sulfate de baryte	34,70
Carbonate de chaux	0,18
Eau	0,40
	100,00

Propriétés. — Le carbonate de baryte est presque insoluble dans l'eau, qui n'en dissout que $\frac{1}{4000}$; il est plus soluble dans une eau chargée d'acide carbonique.

La solubilité du carbonate de baryte dans l'eau pure, mise en présence d'une atmosphère contenant de l'acide carbonique, est donnée par la même loi que celle qui se rapporte au carbonate de chaux (Schlœsing, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXV, p. 73).

Le carbonate de baryte, récemment précipité, est extrêmement divisé. Aussi on ne peut le séparer par filtration qu'après un repos prolongé ou une longue ébullition qui lui donne une certaine consistance et l'empêche de passer à travers les pores du filtre.

Il fond à la chaleur blanche, puis il se décompose en perdant son acide carbonique ; cette décomposition devient beaucoup plus facile quand il est mélangé avec du charbon (Abich). La vapeur d'eau facilite également le départ de l'acide carbonique, surtout quand le carbonate de baryte est mêlé avec son poids de carbonate de chaux ou de chaux hydratée ; il suffit alors que la chaleur atteigne le rouge et la présence du charbon n'est pas nécessaire (Jacquelain).

D'après Struve (*Zeitsch. Anal. Chem.*, 1872, 22) il se forme toujours un peu de bioxyde de baryum quand on calcine le carbonate de baryte.

Le carbonate de baryte naturel n'est décomposé que très lentement par l'acide sulfurique ; mais si l'on ajoute trois ou quatre centièmes d'acide chlorhydrique au mélange d'eau et d'acide sulfurique, et qu'on le maintienne à une douce ébullition, les morceaux de carbonate de baryte, quelque gros qu'ils soient, disparaissent peu à peu en se changeant complètement en une belle poudre blanche, de la plus grande ténuité, entièrement formée de sulfate de baryte. Cette expérience peut être faite dans un cours d'une manière très intéressante : on porte à l'ébullition de l'acide sulfurique étendu d'eau dans deux matras au fond desquels on a mis quelques fragments de carbonate de baryte ; on introduit dans l'un d'eux quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on voit aussitôt se détacher des fragments de carbonate une poudre blanche et se produire une vive effervescence, tandis que dans le second matras, c'est à peine si la liqueur est troublée par une trace de sulfate de baryte.

Le carbonate de baryte se combine par voie sèche avec le chlorure de sodium, le chlorure de baryum et le sulfate de soude (Berthier).

Usages. — Le carbonate de baryte est exploité en grand à Fallowfield près Hexham, dans le Northumberland, pour les fabriques de produits chimiques et pour les manufactures de glaces. En Écosse, on utilise ses propriétés vénéneuses

pour la destruction des rongeurs; c'est ce qui lui a fait donner le nom de *pierre contre les rats;* il serait à désirer que l'emploi de cette substance se répandît en France.

On peut s'en servir pour le traitement des mélasses provenant de la fabrication du sucre de betteraves. Enfin les chimistes l'emploient dans les analyses pour précipiter à froid le peroxyde de fer et pour le séparer de divers protoxydes sur lesquels le carbonate alcalino-terreux n'agit pas à la température ordinaire.

Préparation du carbonate de baryte artificiel. — Le carbonate de baryte naturel est très rarement pur. Quand on veut obtenir ce sel à l'état de pureté absolue, il faut le préparer artificiellement par double décomposition avec un sel de baryte et du carbonate de soude; ou mieux du carbonate d'ammoniaque additionné d'un peu d'ammoniaque caustique. On le lave ensuite avec beaucoup de soin pour enlever le sel de soude en excès, ou on le calcine assez fortement pour chasser les sels ammoniacaux.

SESQUICARBONATE DE BARYTE.

Quelques chimistes admettent qu'il se forme un sesquicarbonate de baryte $(CO^2)^3.(BaO)^2$ quand on précipite un sel de baryte soluble par un sesquicarbonate de potasse ou de soude. L'existence de ce sel est contestable.

BICARBONATE DE BARYTE.

Le bicarbonate de baryte, $(CO^2)^2.BaO$, n'existe qu'en dissolution. On l'obtient en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension du carbonate de baryte obtenu par double décomposition et encore humide; le carbonate naturel et le même composé produit artificiellement et fortement desséché se dissolvent beaucoup moins bien. La dissolution de bicarbonate de baryte se trouble quand on la chauffe à l'ébullition, et laisse en très peu de temps déposer la totalité du carbonate neutre.

RHODIZONATE DE BARYTE.

On prépare le rhodizonate de baryte en versant une dissolution alcoolique d'acide rhodizonique dans une dissolution alcoolique de chlorure de baryum. Au bout de quelque temps, il se dépose une poudre d'un rouge vif, insoluble dans l'eau, et qui par la dessiccation prend un éclat d'un rouge vert.

CROCONATE DE BARYTE. $C^5O^4.BaO$.

Le croconate de baryte se précipite sous la forme d'une poudre jaune quand

on mélange une dissolution de chlorure de baryum avec celle d'un croconate alcalin.

MELLITATE DE BARYTE. $C^4O^3.BaO$.

Le mellitate de baryte constitue une poudre blanche qui se précipite quand on mélange deux dissolutions, l'une d'acétate de baryte et l'autre d'acide mellitique. Il se dissout dans un excès d'acide mellitique et peut être obtenu cristallisé dans cette liqueur.

CYANATE DE BARYTE. $CyO.BaO$.

PROPRIÉTÉS. — Le cyanate de baryte se présente en petits cristaux prismatiques, soyeux, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool absolu. Sa dissolution aqueuse est décomposée par la chaleur en carbonate de baryte et en ammoniaque.

PRÉPARATION. — Pour le préparer, on fait arriver un courant de cyanogène dans de l'eau de baryte ; on décompose le cyanure de baryum ainsi formé par un courant d'acide carbonique ; on filtre la liqueur, on la concentre par l'évaporation et on ajoute de l'alcool qui précipite le cyanate de baryte. On peut aussi l'obtenir par double décomposition d'un mélange de cyanate de potasse et d'acétate de baryte, auquel on ajoute de l'alcool. Le meilleur procédé consiste à fondre dans une cornue du cyanurate de baryte ; ce sel se transforme en cyanate (Berzélius).

CYANURATES DE BARYTE.

Il existe deux combinaisons d'acide cyanurique avec la baryte : le *cyanurate acide* $Cy^3O^3.BaO.2HO$ et le *cyanurate neutre* $Cy^3O^3.(BaO)^2.HO$.

On prépare le premier en ajoutant goutte à goutte de l'eau de baryte à une dissolution bouillante d'acide cyanurique jusqu'au moment où la liqueur ne s'éclaircit plus, laissant cette liqueur à une température de 60 à 70° pendant quelques heures, filtrant et évaporant. On obtient ainsi des prismes transparents, à quatre équivalents d'eau, qui se déshydratent en partie à 200° et complètement vers 280°.

Le cyanurate neutre se produit quand on ajoute de l'ammoniaque à un mélange d'une solution bouillante d'acide cyanurique et de chlorure de baryum.

BORATES DE BARYTE.

Les différents borates alcalins, traités par le chlorure de baryum, donnent des composés correspondants, pulvérulents, blancs, peu solubles, fusibles à la

chaleur rouge. Ces sels se dissolvent plus facilement dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de baryum que dans l'eau pure.

Le sel neutre est décomposé en présence de l'eau par l'acide carbonique.

SILICATES DE BARYTE.

La silice forme avec la baryte, par voie humide et par voie sèche, des composés assez nombreux, mais fort mal étudiés jusqu'à présent, qui fondent difficilement et sont opaques après le refroidissement.

Les silicates préparés par voie sèche ne paraissent éprouver aucune altération quand on les met en présence de l'eau à la température ordinaire ; à l'aide de la chaleur, la vapeur d'eau ne leur enlève qu'une faible proportion de la base. Ceux qui sont préparés par voie humide sont un peu plus facilement décomposés par l'eau, qui leur enlève à la longue une partie de la baryte ; l'action de l'eau est infiniment plus faible que celle qu'elle exerce sur les silicates des alcalis fixes.

La plupart des acides, minéraux et organiques, décomposent les silicates de baryte qui ne contiennent pas une trop forte proportion d'acide silicique.

Lorsque la baryte constitue plus des deux tiers du composé, la silice est déplacée par l'acide chlorhydrique (Berzelius).

M. Pisani a signalé la formation artificielle d'un silicate de baryte cristallisé (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 1876). En observant un flacon ayant contenu longtemps de l'hydrate de baryte en dissolution, il a remarqué, incrustés sur les parois, des cristaux très nets et transparents, qu'il a reconnus pour des cristaux de silicate de baryte, du système orthorhombique. La silice a été évidemment empruntée au verre du flacon.

En faisant restaurer un four à chlorure de baryum, M. Kuhlmann a constaté que, dans la partie de ce four où le sulfate de baryte était le plus rapproché du foyer et en contact avec la brique, il s'était développé en abondance une matière verte et bleue, ne contenant ni soude, ni manganèse, ni cobalt, et qui paraît être un *outremer* (silicate avec acide sulfurique) dans lequel la baryte remplace la soude.

STRONTIUM

St = 43,84

Historique. — L'existence de la *strontiane* fut soupçonnée en 1790 par Cranford dans un minéral venant du *Cap Strontian* (Écosse), appelé pour ce motif *strontianite*, et que l'on croyait être alors du carbonate de baryte ; mais elle ne fut bien constatée que par Hope et Klaproth de 1793 à 1794. Le strontium fut isolé en 1807, comme le baryum, d'après les indications de Davy.

État naturel. — Le strontium forme deux espèces minérales, le carbonate et le sulfate ; il existe presque toujours en petite quantité dans l'aragonite et la brewstérite. M. Dieulafait l'a signalé, avec le baryum, dans toutes les roches primordiales et dans les eaux de la mer ; on le trouve aussi dans un grand nombre de sources minérales.

Propriétés. — Le strontium a un éclat métallique assez faible ; sa couleur est jaune, un peu plus foncée que celle du calcium ; sa densité, plus élevée que celle du baryum, est de 2,542. Il fond au rouge naissant et ne se volatilise pas au rouge. Sa conductibilité électrique est représentée par 6,71 à 20°, celle de l'argent étant 100 à 0°.

Le strontium absorbe facilement l'oxygène de l'air et décompose l'eau pour se transformer en strontiane. Il brûle comme le calcium et se comporte de la même manière avec le chlore, le brome, l'iode, les acides, etc. (Matthiessen).

Préparation. — La plupart des procédés que nous avons décrits pour la préparation du baryum sont applicables au strontium. On peut faire l'électrolyse de l'hydrate de strontiane (Davy), ou du chlorure de strontium (Matthiessen), ou bien décomposer la strontiane anhydre ou le nitrate de strontiane par un gaz tonnant (Clarke).

En chauffant à 90° de l'amalgame de sodium (à 25 pour 100) avec une solution concentrée de chlorure de strontium, on obtient un amalgame de strontium, très altérable. Cet amalgame, lavé et séché rapidement, puis chauffé au rouge naissant dans un courant d'hydrogène, donne une masse fondue de strontium (Benno Franz, *Bull. de la Soc. chim.*, 1870, t. XIII, p. 235).

PROTOXYDE DE STRONTIUM

St........	43,84	84,57
O........	8,00	15,43
	51,54	100,00

Propriétés. — Le protoxyde de strontium, ou strontiane, forme une masse poreuse, comme la baryte anhydre, grisâtre, infusible et fixe, dont la densité est de 3,932 (Karsten). Une forte calcination au rouge de l'azotate de strontiane dans une fiole de porcelaine donne des hexaèdres microscopiques de strontiane.

Chauffé au chalumeau, le protoxyde de strontium produit une vive incandescence. Il attire l'humidité et l'acide carbonique de l'air; il se combine à l'eau en produisant une grande élévation de température. Il n'absorbe pas directement l'oxygène et se distingue en cela de la baryte. Chauffé au rouge dans un courant de chlore sec, il se convertit en chlorure.

La strontiane se dissout dans l'eau et donne, par le refroidissement de la dissolution aqueuse, un hydrate cristallisé en longues aiguilles qui retiennent dix équivalents d'eau. Ces cristaux sont déliquescents et absorbent facilement l'acide carbonique de l'air; à 100°, ils perdent neuf équivalents d'eau et se transforment en un hydrate StO.HO, qui fond au rouge sombre et abandonne son dernier équivalent d'eau au rouge vif (Bloxam, *Quart. Jour. chem. Soc.*, t. XIII, p. 48).

L'hydrate cristallisé se dissout dans 52 parties d'eau à 15° et dans 2,4 parties d'eau bouillante. Cette solution, qui porte le nom d'*eau de strontiane*, est très alcaline et avide d'acide carbonique qui en précipite du carbonate de strontiane.

La strontiane est une base presque aussi énergique que la baryte, et les sels de ces deux terres alcalines présentent la plus grande analogie par l'ensemble de leurs propriétés. Mais elle ne paraît pas être vénéneuse comme la baryte.

Préparation. — On prépare la strontiane anhydre en décomposant l'azotate de strontiane par la chaleur dans une cornue de porcelaine, ou bien en chauffant au rouge blanc un mélange de carbonate de strontiane et de charbon.

Dans le dernier procédé, la strontiane n'est pas pure; elle est mélangée de charbon. On peut, au moyen de l'eau, la séparer à l'état hydraté.

On obtient encore la strontiane hydratée en décomposant par un oxyde métallique en présence de l'eau, comme pour la baryte, le sulfure produit par la réduction du sulfate, et faisant cristalliser la solution, ou en traitant simplement ce sulfure par l'eau, comme on verra plus loin.

BIOXYDE DE STRONTIUM. StO^2.

Propriétés. — Le bioxyde de strontium hydraté se présente à l'état de lamelles cristallines, blanches, brillantes et nacrées, paraissant appartenir au

système quadratique, isomorphes avec les combinaisons correspondantes de baryum et de calcium, et contenant huit équivalents d'eau. Ces lamelles sont presque insipides, peu solubles dans l'eau, et rougissent sensiblement le papier de curcuma. Elles perdent toute leur eau à 130° et se transforment en une poudre blanche de bioxyde anhydre; à une température plus élevée, elles se décomposent, sans fondre, en protoxyde anhydre et oxygène (Schoene, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 268).

Conroy a décrit deux autres hydrates isomorphes avec le précédent, $StO^2 + HO$ et $StO^2 + 12HO$ (*Chem. Soc. J.*, [2], 11, 808).

Le bioxyde de strontium ne s'altère pas à la température ordinaire; mais lorsqu'il est humide, il se décompose peu à peu en abandonnant une partie de son oxygène. L'eau chaude le décompose bien plus rapidement que l'eau froide, en donnant un dégagement assez abondant de gaz, et abandonnant par refroidissement de l'hydrate de strontiane cristallisé. Les acides azotique, chlorhydrique, acétique, etc., attaquent tout à coup le bioxyde de strontium, et produisent une certaine quantité d'eau oxygénée et des sels correspondants de strontiane; le bioxyde de manganèse, l'oxyde d'argent, favorisent le dégagement de l'oxygène, au point que l'effervescence est très sensible (Thénard).

Préparation. — Le procédé de préparation indiqué par Thénard, qui a découvert le bioxyde de strontium, consiste à soumettre une dissolution de strontiane à l'action de l'eau oxygénée. On lave par décantation, puis sur le filtre, les paillettes cristallines qui se précipitent immédiatement, et on les sèche d'abord à l'aide de papier à filtre, puis sous la cloche de la machine pneumatique. Il est nécessaire que la strontiane soit en excès, sans quoi il se formerait une combinaison de bioxyde d'hydrogène et de bioxyde de strontium (Schoene).

On peut encore préparer l'hydrate de peroxyde de strontium en traitant une solution de strontiane par une solution de peroxyde de sodium additionnée d'acide azotique. Les lamelles cristallines que l'on obtient ainsi renferment, selon les circonstances, 8, 10 ou 12 équivalents d'eau (Conroy, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XX, p. 444).

CHLORURE DE STRONTIUM. ClSt.

Cl........	35,46	44,72
St........	43,84	55,28
	79,30	100,00

Propriétés. — Le chlorure de strontium cristallise dans l'eau en longues aiguilles, qui sont des prismes hexaèdres à six équivalents d'eau, dont la densité est de 1,921. Ces aiguilles sont déliquescentes, fusibles dans leur eau de cristallisation, et se transforment finalement, sous l'influence de la chaleur, en une masse vitreuse de chlorure anhydre, dont la densité est de 2,803.

Ce sel est très soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool. Une partie de chlorure anhydre se dissout dans 1,5 p. d'eau à 15° et dans 0,8 p. d'eau bouil-

lante; dans 24 p. d'alcool à 15° et dans 19 p. d'alcool bouillant. Cette dernière dissolution brûle avec une belle flamme pourpre, et sert à distinguer le chlorure de strontium du chlorure de baryum, qui ne modifie pas d'une manière sensible la couleur de la flamme de l'alcool. L'acide chlorhydrique libre diminue beaucoup la solubilité du chlorure de strontium, qui est presque insoluble dans l'acide concentré.

Sels doubles. — Le chlorure de strontium anhydre absorbe quatre équivalents ou 46 pour 100 de gaz ammoniac. Il se combine avec d'autres chlorures, ceux de mercure et d'étain par exemple.

Préparation. — On prépare le chlorure de strontium en soumettant la strontiane à l'action du chlore, ou bien en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium. On l'obtient encore par la calcination d'un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de strontiane.

BROMURE DE STRONTIUM. BrSt.

Le bromure de strontium se produit par l'action de l'acide bromhydrique sur l'hydrate ou le carbonate de strontiane. Il cristallise en aiguilles efflorescentes, contenant 6 équivalents d'eau, qui, sous l'influence de la chaleur, éprouvent d'abord la fusion aqueuse, puis la fusion ignée et laissent une masse blanche de bromure anhydre, dont la densité est de 3,962. Ce sel est très soluble dans l'eau, qui, à 20°, dissout son poids de bromure anhydre, et à 100°, 2 fois 1/2 son poids; il est peu soluble dans l'alcool.

Le bromure de strontium anhydre absorbe 3,2 pour 100 ou 1 équivalent de gaz ammoniac. Le sel cristallisé se comporte, en présence de l'acide oxalique, de la même manière que le bromure de calcium.

IODURE DE STRONTIUM. ISt.

L'iodure de strontium cristallise en tables hexagonales, à six équivalents d'eau, fusibles dans leur eau de cristallisation. L'iodure anhydre est très soluble dans l'eau; il exige pour se dissoudre 0 p. 56 d'eau à 20° et 0,27 à 100°; sa densité est de 4,415; il fond sans décomposition à l'abri de l'air, mais au contact de l'air il se transforme en strontiane et iode.

L'iodure de strontium donne avec l'acide oxalique la même réaction que l'iodure de calcium.

FLUORURE DE STRONTIUM. FlSt.

Quand on traite la strontiane ou le carbonate de strontiane par l'acide fluorhydrique, ou bien que l'on précipite une solution d'un sel de strontiane par un fluorure alcalin, on obtient une poudre blanche de fluorure de strontium, inso-

luble dans l'acide fluorhydrique. Ce dernier caractère distingue ce sel du fluorure de baryum, qui est dissous par un excès d'acide fluorhydrique.

HYDROFLUOSILICATE DE STRONTIANE. $3FlSt.2Fl^3Si$.

On prépare ce sel en saturant l'acide hydrofluosilicique par le carbonate de strontiane. Il cristallise en prismes courts, quadrilatères, terminés par des sommets dièdres. Ces cristaux sont un peu solubles dans l'eau froide; mais la dissolution se trouble légèrement par l'ébullition; ils perdent leur eau de cristallisation par une douce chaleur.

L'hydrofluosilicate de strontiane est soluble dans un excès, même très petit, d'acide hydrofluosilicique, ce qui permet de le séparer de l'hydrofluosilicate de baryte qui est complètement insoluble dans cet acide.

SULFURES DE STRONTIUM.

Monosulfure de strontium. — On prépare le monosulfure de strontium soit comme celui de baryum, en réduisant le sulfate par le charbon, soit en faisant agir à une haute température le soufre sur la strontiane anhydre ou le carbonate de strontiane, soit en décomposant par la chaleur le sulfite ou l'hyposulfite de strontiane.

Ce sel est blanc, grenu, friable. L'eau le décompose en sulfhydrate de sulfure, polysulfure et hydrate de strontiane.

Il possède, comme les autres sulfures alcalino-terreux, la propriété de luire dans l'obscurité après avoir été exposé à la lumière. La phosphorescence varie avec le mode de préparation : ainsi elle est vert jaune pour le sulfure résultant de l'action du noir de fumée sur le sulfate de baryte; violette pour celui que l'on obtient en chauffant de la strontiane anhydre avec du soufre, à 500°, etc. (Becquerel, *Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. LV, p. 46, et t. LXII, p. 71).

Bisulfure de strontium. — Quand on fait bouillir du monosulfure de strontium avec du soufre en excès, il se dépose par le refroidissement des cristaux prismatiques jaunes de bisulfure de strontium. L'eau mère paraît retenir en dissolution un sulfure plus élevé (Gay-Lussac).

Tétrasulfure de strontium. — On obtient le tétrasulfure de strontium en faisant digérer 3 équivalents de soufre et un équivalent de monosulfure avec de l'eau, et évaporant jusqu'à consistance sirupeuse à une température inférieure à 17°. Le résidu se solidifie par refroidissement, vers 8°, en une masse cristalline rouge brun, dont la composition est $S^4St.6HO$, très hygroscopique, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse de ce polysulfure s'oxyde à l'air; il se forme de l'hyposulfite qui reste dissous, et il se sépare du soufre et un peu de carbonate de strontiane. La solution alcoolique, exposée également à l'air,

abandonne des cristaux rouges transparents, décomposables par l'eau, d'un oxysulfure de la formule $S^4St.StO.12HO$.

Pentasulfure de strontium. — Le pentasulfure de strontium se produit quand on fait dissoudre un équivalent de soufre par le sulfure précédent. Comme le pentasulfure de baryum, il ne peut exister qu'en dissolution et celle-ci abandonne, par la concentration dans le vide, un résidu de soufre et de tétrasulfure (Schoene).

Sulfhydrate de sulfure de strontium. — On obtient ce sel soit en saturant l'hydrate de strontiane par l'hydrogène sulfuré, soit en décomposant, comme nous avons vu plus haut, le monosulfure par l'eau. Il ressemble beaucoup au composé correspondant de baryum, et cristallise par évaporation en larges prismes striés qui, sous l'action de la chaleur, perdent leur eau de cristallisation, puis se décomposent en hydrogène sulfuré et monosulfure. Si l'on fait bouillir sa solution à l'abri de l'air, on la transforme en hydrogène sulfuré et hydrate de strontiane.

SULFOCARBONATE DE STRONTIANE. $SSt.S^2C$.

Ce sel est jaune clair, cristallin, soluble dans l'eau. Humecté, il se colore en rouge brun, mais cette teinte se dissipe à mesure qu'il se dessèche.

SULFARSÉNIATES DE STRONTIANE.

Le sulfure de strontium forme avec le pentasulfure d'arsenic trois combinaisons qui présentent de grandes analogies avec les composés de baryte correspondants.

Le *sulfarséniate neutre*, $(SSt)^2.S^5As$, est soluble dans l'eau ; en traitant sa dissolution aqueuse par l'alcool, on en sépare le *sulfarséniate tribasique* $(SSt)^3.S^5As$, qui est également très soluble dans l'eau.

SÉLÉNIURES DE STRONTIUM.

Le sélénium forme avec le strontium plusieurs combinaisons, qui ont été peu étudiées. On obtient un polyséléniure couleur de chair, décomposable par les acides, en ajoutant au polyséléniure de potassium un sel de strontiane (Berzelius). On connaît également un sélénhydrate de séléniure de strontium.

SULFOTELLURITE DE STRONTIANE. $(SSt)^3.S^2Te$.

Ce composé est jaune clair, soluble ; sa dissolution, soumise à l'évaporation,

laisse une masse amorphe. On le prépare en faisant bouillir une dissolution de sulfure de strontium avec du sulfure de tellure.

SULFOCYANURE DE STRONTIUM. $S^2CySt.3HO$.

Le sulfocyanure de strontium est soluble dans l'eau et l'alcool. La dissolution aqueuse, concentrée par la chaleur, puis refroidie, donne des prismes longs, minces et entrelacés, à trois équivalents d'eau; tandis que, par une évaporation lente, on obtient des cristaux mamelonnés. Ce sel est déliquescent; il ne perd son eau de cristallisation qu'au moment où il se décompose, c'est-à-dire à 156°.

AZOTATE DE STRONTIANE. $AzO^5.StO$.

AzO^5.....	54,00	51,02
StO.......	51,84	48,98
	105,84	100,00

Préparation. — On prépare l'azotate de strontiane comme l'azotate de baryte, en traitant par l'acide azotique le carbonate ou le sulfure.

Propriétés. — Quand on fait évaporer par la chaleur sa solution aqueuse, on obtient des cristaux anhydres, formant des octaèdres réguliers ou des cubo-octaèdres limpides, dont la densité est de 2,962. Par évaporation lente à froid, cette solution donne des cristaux prismatiques, du type clinorhombique, contenant quatre équivalents d'eau, fortement biréfringents, très efflorescents, dont la densité est de 2,305, et qui se déshydratent complètement à 100°.

L'azotate de strontiane hydraté a une saveur fraîche et piquante. Il se dissout dans cinq fois son poids d'eau à la température ordinaire, et dans 1/2 partie d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool; ce qui permet, dans l'analyse, de le séparer de l'azotate de chaux, sel soluble dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il se déshydrate d'abord, puis fond au rouge en donnant successivement de l'azotite et de la strontiane.

Usages.— L'azotate de strontiane, mélangé à différents corps combustibles, tels que le soufre et le charbon, est employé par les artificiers pour faire des feux rouges.

AZOTITE DE STRONTIANE. $AzO^3.StO$.

On obtient l'azotite de strontiane en suivant les procédés que nous avons décrits pour la préparation de l'azotite de baryte, ou bien en décomposant l'azotite d'argent par le chlorure de strontium. Ce sel est anhydre et cristallise en aiguilles déliquescentes (Nicklès). Quand l'évaporation a lieu à basse température, il peut cristalliser en octaèdres contenant un équivalent d'eau (Hampe).

PERCHLORATE DE STRONTIANE. $ClO^7.StO$.

L'acide perchlorique, saturé par le carbonate de strontiane, donne des cristaux prismatiques déliquescents de perchlorate de strontiane, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

CHLORATE DE STRONTIANE. $ClO^5.StO$.

On prépare le chlorate de strontiane en saturant l'acide chlorique par de l'hydrate ou du carbonate de strontiane. Ce sel a une saveur fraîche et piquante; il est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool; sous l'influence de la chaleur, il décrépite, fond et se décompose. Sa dissolution, évaporée lentement, donne des cristaux pyramidés anhydres (Waechter); par l'évaporation sur l'acide sulfurique, il se forme de petits cristaux grenus, renfermant cinq équivalents d'eau (Souchay).

CHLORITE DE STRONTIANE. $ClO^3.StO$.

Le chlorite de strontiane, que l'on obtient en neutralisant l'acide chloreux par de l'hydrate de strontiane, est cristallin et déliquescent; une température de 200° le décompose en un mélange de chlorure et de chlorate (Millon).

BROMATE DE STRONTIANE. $BrO^5.StO$.

Ce sel se présente sous la forme de cristaux prismatiques rhomboïdaux, à arêtes latérales tronquées, peu solubles, inaltérables à l'air, contenant deux équivalents d'eau, et qui se déshydratent complètement à 120°.

PERIODATES DE STRONTIANE.

Le *periodate pentabasique*, $IO^7.StO^5$, s'obtient par la calcination de l'iodate de strontiane.

Quand on dissout du carbonate de strontiane dans de l'acide periodique en excès, il se produit des prismes pointés ou des tables hexagonales de *periodate normal*, $IO^7.StO.6HO$, qui perdent quatre équivalents d'eau sur l'acide sulfurique.

Si on neutralise exactement l'acide periodique par le carbonate de strontiane, on obtient le periodate $IO^7.(StO)^2.4HO$ en croûtes cristallines mélangées de cristaux du sel précédent, qu'on peut enlever par l'eau. Ce sel perd un tiers de son eau à 100° (Rammelsberg).

IODATE DE STRONTIANE.

On prépare l'iodate de strontiane en ajoutant de l'iode à de l'hydrate de strontiane, ou en mélangeant deux dissolutions d'iodate de soude et de chlorure de strontium. Quand ce mélange a lieu à froid, l'iodate de strontiane se précipite en petits octaèdres de la formule $IO^5.StO.6HO$; s'il a lieu à chaud, le précipité est pulvérulent et a pour formule $IO^5.StO.HO$.

Ce sel est peu soluble dans l'eau, qui en dissout seulement $\frac{1}{342}$ à 16° et $\frac{1}{110}$ à 100°.

SULFATE NEUTRE DE STRONTIANE. $SO^3.StO$.

SO^3.......	40,00	43,55
StO.......	51,84	56,45
	91,84	100,00

Préparation et propriétés. — Le sulfate de strontiane se forme quand on ajoute de l'acide sulfurique ou un sulfate soluble à la solution d'un sel de strontiane. On obtient ainsi un précipité pulvérulent, blanc, moins insoluble que le sulfate de baryte, dont la densité est de 3,707. Il se dissout dans 3000 à 4000 parties d'eau bouillante et dans 15 000 parties d'eau froide ; les sulfates solubles et l'acide sulfurique étendu diminuent sa solubilité. Il est soluble dans 474 parties d'eau froide contenant 8,5 pour 100 d'acide chlorhydrique, et dans 432 parties d'eau contenant 4,8 pour 100 d'acide nitrique. Une solution de sel marin le dissout facilement, mais l'acide sulfurique le précipite ; cette précipitation est empêchée ou diminuée par la présence de l'acide métaphosphorique ou des citrates alcalins.

Quand on fait digérer le sulfate de strontiane avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, il se transforme peu à peu en carbonate, réaction que ne donne pas le sulfate de baryte. A une température élevée, il fond, puis se décompose partiellement à la chaleur blanche, et complètement à la température de la fusion du fer, comme le sulfate de baryte, en perdant en outre par volatilisation une partie de la strontiane (Boussingault).

En présence du charbon, la chaleur le transforme en sulfure, plus facilement que le sulfate de baryte.

État naturel.— Le sulfate de strontiane, auquel les minéralogistes donnent le nom de *strontiane sulfatée* ou *célestine*, se présente dans la nature avec les mêmes variétés de texture que la baryte sulfatée. On le trouve rarement en filons ; il est plus ordinairement en veines, en veinules ou en rognons dans les bancs et les assises de gypse et de sel gemme, ou bien dans les marnes qui les accompagnent.

On a signalé le sulfate de strontiane dans quelques sources minérales, notam-

ment à Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne), à Modling, près Vienne (Autriche).

Le sulfate de strontiane forme de beaux cristaux prismatiques, transparents et vitreux, dans les terrains gypseux de la Sicile, où il est toujours acccompagné de soufre. Voici quelle est la composition de ces cristaux (Stromeyer) :

Sulfate de strontiane..................	99,43
Oxyde de er et d'alumine..............	0,03
Eau................................	0,18
	99,64

La variété fibreuse est ordinairement d'un bleu clair, qui lui a fait donne son nom de *célestine*.

La strontiane sulfatée a pour densité 3,89; sa dureté est un peu supérieure à celle de la chaux carbonatée. On s'en sert pour la préparation de tous les autres sels de strontiane, en la transformant préalablement en sulfure.

SULFATE ACIDE DE STRONTIANE.

On obtient le bisulfate de strontiane, $(SO^3)^2.StO.HO$, en dissolvant le sulfate neutre dans l'acide sulfurique et précipitant par l'eau.

Si on laisse cette dissolution attirer lentement l'humidité, il se produit des lamelles brillantes de bisulfate à deux équivalents d'eau $(SO^3)^2.StO.(HO)^2$.

SULFATE DOUBLE DE STRONTIANE ET DE POTASSE.

Quand on fait bouillir une solution de sulfate neutre de strontiane avec du sulfate de potasse, il se précipite un sulfate double, insoluble, surtout en présence d'un excès de sulfate alcalin.

HYPOSULFATE DE STRONTIANE. $S^2O^5.StO$.

On prépare l'hyposulfate de strontiane comme le sel correspondant de baryte. Ce sel se présente en cristaux rhomboédriques, isomorphes avec ceux d'hyposulfate de chaux et de plomb, contenant quatre équivalents d'eau, inaltérables à l'air, solubles dans 1,5 partie d'eau bouillante et dans 4 parties d'eau à 16°, et qui décrépitent quand on les chauffe (Heeren).

SULFITE DE STRONTIANE. $SO^2.StO$.

Le sulfite de strontiane s'obtient par double décomposition, ou par l'action de l'acide sulfureux sur le carbonate de strontiane en suspension dans l'eau. C'est un sel blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans une dissolution

d'acide sulfureux, d'où il se dépose en grains cristallins qui, exposés à l'air, se transforment peu à peu en sulfate. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme en un mélange de sulfure et de sulfate : $4(SO^2.StO) = SSt + 3(SO^3.StO)$.

HYPOSULFITE DE STRONTIANE.

Ce sel se prépare de la même manière que l'hyposulfite de baryte. Il est soluble dans 4 p. d'eau à 13° et dans 1,75 à 100° ; par le refroidissement de sa solution aqueuse, il cristallise en rhomboèdres volumineux transparents ; l'alcool le précipite de cette solution en petits cristaux aiguillés d'un aspect soyeux. Les cristaux obtenus à froid renferment cinq équivalents d'eau ; ils en perdent quatre à 100°, et 1/2 à 200°.

Par la calcination, l'hyposulfite de strontiane laisse dégager du soufre et donne un résidu de sulfate et de sulfure $4(S^2O^2.StO) = 4S + 3(SO^3.StO) + SSt$.

TÉTRATHIONATE DE STRONTIANE. $S^4O^5.StO$.

On obtient ce sel comme le composé correspondant de baryte. Il n'est qu'incomplètement précipité par l'alcool. Il cristallise en prismes minces contenant un équivalent d'eau, par l'évaporation lente de sa solution aqueuse ; mais il se décompose en même temps partiellement en acide sulfurique, soufre et sulfate de strontiane (Kessler).

SÉLÉNITES DE STRONTIANE

Le *bisélénite de strontiane*, $(SeO^2)^2.StO$, se produit quand on sature l'acide sélénieux par du carbonate de strontiane. On obtient par l'évaporation une masse amorphe, blanche, brillante, peu soluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante. On peut aussi faire cristalliser ce sel par évaporation en grands prismes brillants anhydres (Nilson, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 254).

Soumis à une calcination prolongée, le bisélénite de strontiane se transforme en *sélénite neutre* $SeO^2.StO$, en perdant la moitié de son acide. Ce dernier sel est pulvérulent, infusible et complètement insoluble ; on peut l'obtenir sous forme d'une poudre cristalline contenant trois équivalents d'eau, qui disparaissent par une simple exposition à l'air sec (Nilson).

TELLURATE DE STRONTIANE. $TeO^3.StO$.

Quand on verse une solution de chlorure de strontium dans une solution de tellurate de soude, il se précipite une poudre blanche et floconneuse de tellurate

de strontiane, qui ne s'affaisse pas et qui est soluble dans une grande quantité d'eau.

TELLURITE DE STRONTIANE. $TeO^2.StO$.

Le tellurite de strontiane se prépare de la même manière que le tellurite de baryte, avec lequel il offre une grande analogie.

PHOSPHATES DE STRONTIANE.

Le *phosphate tribasique*, $PhO^5.(StO)^3$, est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, les sels ammoniacaux et les chlorures alcalins, indécomposable par les alcalis. Chauffé au chalumeau, il fond et devient en même temps phosphorescent. En faisant digérer ce sel dans l'acide phosphorique à une douce chaleur, on obtient le *phosphate acide* $PhO^5.StO.(HO)^2$.

Le *pyrophosphate de strontiane* forme un précipité bleu, qui devient cristallin par l'ébullition.

PHOSPHITE DE STRONTIANE. $PhO^3.(StO)^2$.

L'acide phosphoreux, saturé par du carbonate de strontiane, donne un sel cristallisé qui a pour formule $PhO^3.(StO)^2.2HO$, et que l'eau chaude décompose en un sel basique insoluble et un sel acide soluble et incristallisable. Soumis à l'action de la chaleur, le phosphite de strontiane dégage de l'hydrogène et se transforme en pyrophosphate.

HYPOPHOSPHITE DE STRONTIANE.

On prépare ce sel, comme l'hypophosphite de baryte, en faisant bouillir du phosphate avec de l'hydrate de strontiane ou du sulfure de strontium en dissolution aqueuse. Il est déliquescent, inaltérable à l'air et à 100°, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il est difficile de l'obtenir cristallisé (Wurtz).

ARSÉNIATE DE STRONTIANE.

L'*arséniate de strontiane*, $AsO^5.(StO)^2$, ressemble à l'arséniate de baryte; il cristallise dans l'acide acétique en lamelles presque rectangulaires. Il peut aussi se combiner avec l'ammoniaque pour constituer un sel double qui se précipite en une poudre cristalline formée de prismes rhomboïdaux (Baumann).

ARSÉNITE DE STRONTIANE.

L'arsénite de strontiane est un sel soluble dans l'eau, que l'on prépare en décomposant le carbonate de strontiane par l'acide arsénieux.

CARBONATE DE STRONTIANE. $CO^2.StO$.

CO^2......	22,00	29,79
StO.......	51,84	70,21
	74,84	100,00

Préparation et propriétés. — Le carbonate de strontiane se prépare par double décomposition ou par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de strontiane. C'est un sel à peu près insoluble dans l'eau, car il exige pour se dissoudre 18000 parties d'eau bouillante et 100000 parties d'eau froide. Il est un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique et s'en sépare de nouveau en aiguilles. Il est soluble dans la plupart des acides et dans les sels ammoniacaux; l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque le précipitent de cette dernière solution. Sa densité est de 3,58.

Le carbonate de strontiane se décompose, comme le carbonate de baryte, sous l'influence d'une température très élevée. La présence de la vapeur d'eau ou du charbon facilite cette décomposition.

État naturel. — La *strontiane carbonatée*, ou *strontanite*, est une substance de filon, qui accompagne surtout la galène, la pyrite ou la blende. Sa densité est de 3,65 et sa dureté de 3,5. Elle est complètement isomorphe de l'aragonite, et cristallise en prismes à six faces dérivant du prisme rhomboïdal droit sous l'angle de 117° 19'; mais ses formes sont rarement appréciables. Elle est quelquefois tout à fait incolore, plus souvent d'un bleu très éclatant et quelquefois colorée en vert plus ou moins foncé.

La strontiane carbonatée est rarement pure; elle renferme presque toujours, à l'état de mélange, du carbonate de chaux et des oxydes de fer et de manganèse :

	a	b	c
Acide carbonique........	30,31	29,94	30,70
Strontiane..............	65,60	67,52	65,06
Chaux...................	3,47	1,28	3,64
Oxyde de manganèse.....	0,07	0,09	»
Oxyde de fer............		»	0,22
Eau....................	0,07	0,07	0,25
	99,52	98,90	99,87

a Strontiane de Strontian (Ecosse), analysée par Stromeyer; *b* de Braunsdorf (Saxe), par le même; *c* de Clausthal (Harz), par Jordan.

On rencontre aussi le carbonate de strontiane dans les eaux de quelques sources, où il est dissous à la faveur de l'acide carbonique. Telles sont les sources de Vichy, de Saint-Nectaire, de Saint-Allyre en Auvergne, de Vic, d'Evaux dans la Creuse, de Saint-Galmier dans la Loire, etc.

La *stromnite* ou *barystrontianite*, que l'on trouve en nodules à texture fibreuse dans une ancienne mine de galène à Stromness, et dans l'île Mainland, l'une des Orcades, paraît être un mélange de strontianite et de barytine. Elle renferme, d'après Traill :

Carbonate de strontiane	68,6
Sulfate de baryte	27,5
Carbonate de chaux	2,6
Oxyde de fer	0,1
	98,8

Le *calstron-baryte* est un mélange de sulfate de baryte et de carbonate de strontiane et de chaux qui a été trouvé par Shepard à Schohanee, dans l'État de New-York. Voici quelle est sa composition :

Sulfate de baryte	65,55
Carbonate de strontiane	22,30
Carbonate de chaux	12,50
	100,35

L'*emmonite* ou *emmonsite*, que Thomson a signalé dans le comté de Schoharie (Etats-Unis), est un carbonate de strontiane calcarifère avec peroxyde de fer, alumine et silice.

Le calcaire est quelquefois accompagné d'une forte proportion de carbonate de strontiane. M. Jannetaz a constaté sous l'argile plastique du parc d'Issy, près de Paris, l'existence d'un dépôt blanc, friable, tachant les doigts, ayant une densité de 2,8 et présentant la composition suivante :

Carbonate de chaux	75,0
Carbonate de strontiane	20,0
Carbonate de baryte	0,5
Argile	4,0
Alumine	0,6
Eau	0,4
	100,5

(*Bull. de la Soc. géol. de Fr.*, [2], t. XXIX, p. 41.)

RHODIZONATE DE STRONTIANE.

Le rhodizonate de strontiane est, de tous les rhodizonates, celui qui présente la plus belle couleur rouge ; il devient vert par la dessiccation. On l'obtient soit en traitant, par le chlorure de strontium, une dissolution alcoolique d'acide

rhodizonique; soit en mélangeant une dissolution de rhodizonate de potasse avec une dissolution de chlorure de strontium.

CROCONATE DE STRONTIANE.

Le croconate de strontiane cristallise en petites lames, peu solubles dans l'eau, que l'on obtient en saturant l'acide croconique par le carbonate de strontiane.

BORATES DE STRONTIANE.

Biborate de strontiane. — Le carbonate de strontiane est attaqué par une solution bouillante d'acide borique et donne un sel qui se dépose en mamelons cristallins. Si l'on introduit ce sel, ou le borate provenant de l'action du borax sur le nitrate de strontiane, dans un mélange à équivalents égaux de chlorures alcalins, il se transforme sans fondre en cristaux de *biborate de strontiane.* On obtient le même sel en ajoutant au mélange un grand excès de chlorure de strontium.

Le biborate de strontiane, $(BoO^3)^2.StO$, est en aiguilles longues, fines et minces, assemblées en pinceaux. Il est fort peu soluble dans l'eau; il faut 130 p. d'eau pour en dissoudre 1 p. L'acide azotique le dissout facilement à froid. Soumis à l'action d'une forte chaleur, il fond et donne, par le refroidissement, une masse vitrifiée.

Sesquiborate de strontiane. — Si l'on répète les expériences qui précèdent en ajoutant de la strontiane caustique en excès, on n'obtient plus des aiguilles fines, mais des prismes à quatre pans, épais, plus volumineux et couverts de stries; ils sont terminés souvent par un pointement et se dissolvent bien dans les acides; leur composition montre que c'est là le *sesquiborate de strontiane* $(BoO^3)^3.(StO)^2$.

Borate neutre de strontiane. — Un mélange à équivalents égaux d'acide borique et de strontiane caustique, fortement chauffé dans un creuset de charbon, laisse un résidu solide au-dessus duquel est une matière fondue. Celle-ci devient, en se refroidissant, une masse couverte d'aiguilles brillantes, qui, traitée dans le mélange de chlorures alcalins avec un peu de chlorure de strontium, cristallise très facilement. Les cristaux, assez gros, courts, striés et terminés par un pointement, sont du *borate neutre de strontiane.* $BoO^3.StO$.

Borate basique de strontiane. — Enfin, si cette dernière opération se fait en présence d'un excès de strontiane caustique, les cristaux prismatiques. accolés les uns aux autres, que l'on obtient, sont fort petits; ils sont colorés en jaune par des traces d'oxyde de fer et constituent un *borate basique* de la formule $(StO)^3.(BoO^3)^2$. Ce sel, comme le précédent, se dissout facilement à froid dans les acides étendus autres que l'acide acétique (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXVII, p. 783).

Hexaborate de strontiane. — On connaît encore un *borate acide* correspondant à la formule $(BoO^3)^6.StO$, qui est pulvérulent et fort peu soluble.

SILICATES DE STRONTIANE.

Les combinaisons de la silice et de la strontiane sont peu connues. On obtient une masse peu soluble dans l'eau, décomposable per les acides, quand on fait fondre 1 p. d'acide silicique et 2 p. de strontiane. Un mélange de quantités égales de silice et de strontiane donne par la fusion un verre jaunâtre ou un émail blanc.

CALCIUM

Ca = 20

Propriétés. — *Propriétés physiques.* — Le calcium, indiqué par Davy et mis en liberté par Seebeck en 1808 à l'aide d'un procédé analogue à celui de la préparation du baryum, est un métal solide à la température ordinaire, d'une couleur jaune clair semblable à celle du métal des cloches ou de l'or argentifère. Quand la surface est récemment découverte, elle paraît plus claire; mais lorsqu'on fait réfléchir la lumière successivement sur deux surfaces de calcium, la teinte passe au jaune intense. Récemment limé, le calcium possède un vif éclat. Sa cassure est irrégulière et un peu grenue. Sa dureté se rapproche de celle du spath calcaire. Il est extrêmement ductile, et il se laisse couper, forer, limer, marteler et réduire en lamelles de l'épaisseur d'une feuille de papier pelure; cependant les feuilles martelées ne peuvent être pliées sans se casser.

La densité du calcium est de 1,584, d'après Bunsen ; de 1,8, d'après Caron. Sa conductibilité électrique à 17° est représentée par 22, celle de l'argent étant de 100 (Matthiessen). Il n'est pas sensiblement volatil.

Propriétés chimiques. — Le calcium se conserve plusieurs jours dans l'air complètement sec sans perdre son éclat; dans l'air humide, il se couvre bientôt d'une couche grisâtre et se convertit en hydrate de chaux. Chauffé sur une mince feuille de platine au-dessus d'une lampe à esprit de vin, il fond au rouge, s'enflamme et brûle avec un vif éclat; sa limaille, projetée dans la flamme d'un bec Bunsen, donne de magnifiques étincelles étoilées.

Le chlore, le brome et l'iode attaquent faiblement le calcium à froid; à chaud la combinaison a lieu avec incandescence. Il se combine au soufre fondu en dégageant de la chaleur et de la lumière. La vapeur de phosphore le transforme à la température rouge en phosphure de calcium. Le mercure le dissout à chaud et produit un amalgame blanc.

Le calcium décompose facilement l'eau à la température ordinaire et se change en hydrate de chaux avec dégagement d'hydrogène et de chaleur. Les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique étendus accélèrent la réaction; souvent même le métal s'enflamme quand on le projette sur ce premier acide étendu. Au contact de l'acide azotique monohydraté, le calcium reste inaltéré, avec sa surface polie et brillante, même à une température voisine de l'ébullition ; mais dès que l'acide bout, ce remarquable phénomène de passivité c sse et le métal s'oxyde vivement (Matthiessen).

Le calcium attaque le zinc éthyle (Wanklyn).

Ce métal se combine en deux proportions avec l'oxygène pour former le protoxyde de calcium CaO et le bioxyde CaO^2.

État naturel. — Le calcium est trop oxydable pour exister dans la nature à l'état métallique. On l'a signalé, allié à d'autres métaux, dans des aérolithes : le fer météorique trouvé en 1859 dans le désert d'Atacama, au Chili, en contient 0,13 pour 100 (Domeyko). Certaines fontes en renferment : ainsi M. Grüner en a constaté 0,27 pour 100 dans une fonte écailleuse de Brousseval (Haute-Marne).

A l'état de combinaison, le calcium est un des corps les plus répandus dans la nature. On le trouve surtout combiné à l'acide carbonique, à l'acide sulfurique, à la silice, à l'acide phosphorique. Ses principaux minéraux sont : la *chaux carbonatée;* la *dolomie*, carbonate double de chaux et de magnésie ; le *gypse*, ou sulfate de chaux hydraté ; l'*anhydrite*, ou sulfate de chaux anhydre ; le *spath fluor*, ou fluorure de calcium ; l'*apatite*, ou phosphate de chaux ; la *chaux arséniatée;* la *chaux boratée;* la *glaubérite*, sulfate double de soude et de chaux ; la *wollastonite*, ou silicate de chaux ; l'*amphibole*, le *pyroxène*, l'*apophyllite*, silicates à plusieurs bases, dans lesquels la chaux entre pour une forte part, etc.

Préparation. — *Électrolyse de la chaux.* — Le procédé indiqué par Davy pour la préparation du calcium ne donne pas un métal pur. Selon ce savant, le produit obtenu était en effet d'un blanc d'argent, tandis que l'on sait maintenant que le calcium possède une couleur jaune.

Électrolyse du chlorure de calcium. — Matthiessen est parvenu à obtenir une quantité notable de métal pur en décomposant par voie d'électrolyse le chlorure de calcium (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIV, p. 60). On fond dans un creuset de terre un mélange de deux équivalents de chlorure de calcium avec un équivalent de chlorure de strontium et du sel ammoniac, jusqu'à ce que ce dernier se soit volatilisé. Ce mélange est coulé et refondu dans un petit creuset de porcelaine sur une lampe à double courant d'air. Le courant destiné à décomposer le chlorure de calcium passe de l'électrode positif, qui est en charbon de cornue, cylindrique, à surface aussi grande que possible et terminé par un fil de clavecin long de 4 millimètres, dans un fil de fer plus fort plongeant dans le mélange et se joignant au premier immédiatement au-dessus de la masse fondue. On laisse la surface se solidifier autour de ce fil, et de trois en trois minutes, on retire le fil avec la croûte adhérente qui, broyée dans un mortier, laisse apparaître des globules aplatis ; ordinairement ils sont fondus et fixés sur le fil. Il est essentiel que, pendant le passage du courant, la surface du chlorure reste solide, afin de préserver de l'oxydation le calcium, qui tend à surnager la masse fondue. Le chlorure de strontium ne se décompose pas dans cette circonstance.

Bunsen a proposé l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de calcium avec un fil de platine amalgamé comme électrode négatif. On opère de la manière que nous avons décrite en traitant du baryum ; le fil de platine se ecouvre d'une couche grise de calcium amalgamé.

Décomposition de l'iodure de calcium par le sodium. — MM. Liès-Bodard et Jobin (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. LIV, p. 364) ont reconnu que l'on peut réduire assez facilement l'iodure de calcium par le sodium. On place au fond d'un creuset cylindrique en fer, dont le couvercle ferme à vis, une partie de sodium que l'on recouvre de sept parties d'iodure de calcium; puis, après avoir vissé le couvercle, on chauffe le creuset lentement au rouge sombre, pendant une demi-heure, en imprimant de temps en temps des mouvements de rotation au creuset. On porte ensuite la température au rouge vif, et on la maintient pendant une heure et demie ou deux heures, en évitant avec soin le rouge blanc, car alors la réaction inverse se produirait et il se reformerait de l'iodure de calcium. Après le refroidissement du creuset, on trouve le calcium en culot recouvert d'une légère couche de sodium, ou bien en globules brillants disséminés dans la masse.

Soustadt (*Chem. News*, t. IX, p. 140) a légèrement modifié ce procédé en substituant à l'iodure de calcium un mélange à équivalents égaux d'iodure de potassium et de chlorure de calcium.

Décomposition du chlorure de calcium par le zinc et le sodium. — Nous indiquerons enfin un dernier mode de préparation, dû à Caron (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. L, p. 547). On fait un mélange de 300 parties de chlorure de calcium fondu avec 400 parties de zinc grenaillé et 100 parties de sodium, et on l'introduit dans un creuset que l'on chauffe au rouge. La réaction est très faible, et au bout de quelque temps on voit apparaître des flammes de zinc qui sortent du creuset; on modère alors le feu juste assez pour que la volatilisation du zinc ne continue pas. Au bout d'un quart d'heure, on retire le creuset et on le laisse refroidir; on y trouve un culot métallique très fragile, à cassure brillante, contenant quelquefois des prismes à base carrée assez bien formés. C'est un alliage renfermant de 10 à 15 pour 100 de calcium.

Cet alliage est à peine attaqué par l'eau, surtout à la température ordinaire; les acides sulfurique et oxalique ont une action faible sur lui à cause de l'insolubilité des sels produits; il est au contraire dissous rapidement par les acides chlorhydrique et azotique. Quand l'opération a été bien conduite, il ne contient pas de sodium.

Pour retirer le calcium de cet alliage, il suffit de placer ce dernier dans un creuset de charbon de cornue et d'expulser le zinc par la chaleur. Il est nécessaire que l'alliage soit en morceaux aussi gros que possible, sans quoi le calcium se rassemble difficilement. S'il contient du sodium, le creuset se fend, et on n'a également que du calcium mal rassemblé et en petite quantité.

PROTOXYDE DE CALCIUM

Ca.......	20,00	71,43
O........	8,00	28,57
	28,00	100,00

Le protoxyde de calcium, ou *chaux*, que l'on a regardé comme un corps

simple jusqu'à la découverte du potassium et du sodium, était connu dès la plus haute antiquité. Il ne se trouve pas en liberté dans la nature ; mais il forme un grand nombre de combinaisons naturelles que nous avons énumérées ci-dessus. C'est aussi une des substances qui ont les plus fréquentes applications industrielles.

Propriétés physiques. — La chaux est une substance blanche, tendre, dont la densité est égale à 2,3. Elle est infusible au feu de forge le plus violent, et se ramollit seulement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Cette infusibilité à peu près complète a été utilisée pour la confection de creusets réfractaires, destinés par exemple à la fusion du platine.

La chaux peut cristalliser en hexaèdres à surface brillante. On obtient ces cristaux, assez gros pour être déterminés à l'œil nu, en calcinant fortement au rouge du nitrate de chaux dans une fiole de porcelaine. Ils sont plus durs que la chaux amorphe et offrent une plus grande résistance aux agents chimiques (C. Brügelmann, *Ann. Phys.*, [2], 2, 466).

MM. St. Meunier et Levallois ont signalé (*Ac. des sc.*, 28 juin 1880) une substance cristalline, de densité égale à 3,32, produite aux dépens des parois d'un four continu où on cuit la chaux de Champigny. Le revêtement de ce four, chauffé à l'oxyde de carbone, avait éprouvé l'action d'une température de 1200 à 1300°, pendant une durée de vingt-huit mois consécutifs. Cette substance était de l'oxyde de calcium à peu près pur et présentait la composition suivante :

Chaux	96,5
Eau hygroscopique	1,9
Quartz	0,8
	99,2

Propriétés chimiques. — La chaux est caustique comme les alcalis et exerce une action destructive semblable sur les tissus animaux. Elle verdit fortement le sirop de violette et rougit le sirop de curcuma.

Elle a une si grande affinité pour l'eau qu'elle l'absorbe avec rapidité et qu'elle s'hydrate en donnant naissance à un dégagement de chaleur et produisant un sifflement accompagné d'épaisses vapeurs. L'élévation de température est souvent assez considérable pour déterminer l'inflammation de la poudre. Le maximum de chaleur s'obtient quand on ajoute à la chaux environ la moitié de son poids d'eau.

Les chaufourniers utilisent cette propriété pour allumer de petits tas de menu bois et de feuilles sèches. Mais on voit combien il peut être dangereux d'accumuler des fragments de chaux anhydre dans un endroit non garanti de la pluie, à proximité de matières combustibles.

En s'hydratant, la chaux se fendille, augmente beaucoup de volume, *foisonne*, suivant l'expression technique, et se réduit finalement en une poudre blanche, légère, douce au toucher, qui a perdu presque toute sa causticité. Si l'on n'a pas ajouté trop d'eau, cette poudre représente alors sensiblement un monohydrate, CaO.HO, auquel on donne le nom de *chaux éteinte*, par opposition à celui de

chaux vive, réservé à la chaux anhydre, CaO. En ajoutant une plus grande quantité d'eau, on obtient une pâte laiteuse qu'on appelle *lait de chaux*.

Quand on abandonne la chaux vive à l'air, il se produit encore un hydrate, mais en même temps, par suite de l'absorption d'acide carbonique, il se forme un carbonate, dont la proportion, d'abord très faible, va progressivement en augmentant. Peu à peu, la masse s'approche, d'après Fuchs, de la composition définie dont la formule est $CaO.HO + CO^2.CaO$.

En se carbonatant à l'air, la chaux reprend la dureté du calcaire qui a servi à la préparer. C'est sur cette propriété qu'est basé son emploi dans la confection des mortiers.

Solubilité dans l'eau. — La chaux est peu soluble dans l'eau, et présente cette particularité qu'elle l'est plus à froid qu'à chaud; aussi sa dissolution se trouble quand on la fait bouillir. D'après Dalton, 1 litre d'eau dissout à 15° 1gr,30 de chaux, et à 100° seulement 0gr,79. L'hydrate de chaux se dissout un peu mieux que la chaux caustique.

La solubilité de la chaux dans l'eau dépend encore d'une foule de circonstances qui ont été étudiées par M. Lamy (*Ann. de chim. et de phys.*, 1878, t. XIV, p. 145). Elle varie avec le mode de préparation de la matière, son degré de cuisson, son état d'agrégation moléculaire, la durée du contact de la chaux et de l'eau, etc. Ainsi la chaux résultant de la calcination au rouge de l'hydrate de chaux est plus soluble que la chaux du marbre, et celle-ci l'est plus que la chaux du nitrate. Voici quels sont les poids de ces diverses variétés dissous dans un litre d'eau :

Température.	Chaux de nitrate.	Chaux de marbre.	Chaux deshydratée ou recuite au rouge.
—	—	—	—
Degrés.	gr.	gr.	gr.
0	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

Cette dissolution, qui porte le nom d'*eau de chaux*, est un réactif fréquemment employé dans les laboratoires, dans la médecine et dans l'industrie. La préparation en est très simple, car il suffit de placer des fragments de chaux éteinte dans un grand flacon que l'on remplit complètement d'eau distillée et qu'on maintient bien bouché. On agite fréquemment le flacon, puis on laisse reposer, et on décante la liqueur claire avec un siphon. Si l'on a soin de remplacer chaque fois le liquide enlevé par de l'eau distillée, on a toujours de l'eau de chaux saturée.

Exposée à l'air, l'eau de chaux attire promptement l'acide carbonique; il se forme d'abord à sa surface de petites pellicules blanches de carbonate de chaux, puis elle se trouble.

Si on l'évapore lentement dans le vide, elle laisse déposer de petits cristaux d'hydrate CaO. HO en prismes hexaèdres (Gay-Lussac).

La chaux est presque complètement insoluble dans l'eau qui contient de la potasse ou de la soude libre en quantité notable; une très petite proportion d'alcali accroît au contraire le titre d'une dissolution de chaux (Lamy). L'ammoniaque favorise la dissolution de la chaux (Pelouze).

Sucrate de chaux. — Le sucre, ajouté à l'eau qu'on met en contact avec la chaux, a la propriété d'augmenter son pouvoir dissolvant dans une forte proportion et dans un rapport direct avec le poids du sucre employé. Il se forme une véritable combinaison, mais dans laquelle se retrouvent encore les caractères d'alcalinité de la chaux ; on lui donne le nom de *sucrate* ou *saccharate de chaux.* Cette combinaison jouit, comme la chaux et comme la plupart des sels de chaux, de la propriété d'être moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid. Ainsi, lorsqu'on la fait bouillir, elle se trouble et se coagule, à la manière du blanc d'œuf, et une partie du sel se sépare ; mais, à mesure que la liqueur se refroidit, le sel se redissout et, à la température ambiante, la liqueur reprend sa limpidité primitive. Le sucrate de chaux est facilement décomposable par l'acide carbonique.

La solution aqueuse de sucrate de chaux est souvent employée dans le dosage des acides ou des alcalis par liqueurs titrées.

La mannite agit sur la chaux de la même manière que le sucre.

Action des métalloïdes. — L'action des différents métalloïdes sur la chaux est analogue à celle qu'ils exercent sur la potasse et la soude.

La chaux peut, dans certaines décompositions, agir par sa présence comme la mousse de platine. Ainsi le gaz ammoniac est facilement décomposé en ses deux éléments quand on le fait passer sur de la chaux portée au rouge sombre. On pourrait se servir de cette propriété pour préparer de l'hydrogène pur, dans le cas où la présence de l'azote ne nuit pas, par exemple pour la réduction des oxydes métalliques (Bouet-Bonfill).

Nous rappellerons que, lorsqu'on fait passer un mélange d'ammoniaque sur de la chaux portée à la température de 100°, il se forme de l'acide azotique.

Préparation de la chaux. — Comme la chaux est indécomposable par la chaleur, on emploie pour sa préparation des sels de chaux dont les acides sont susceptibles d'être chassés à une température élevée. L'azotate de chaux pourrait être utilisé; mais ce sel n'étant pas abondant, c'est toujours du carbonate que l'on se sert.

La fabrication industrielle de la chaux sera exposée en détail dans le volume consacré aux applications. Quand on veut obtenir de la chaux chimiquement pure, on dissout le carbonate de chaux dans l'acide azotique pur jusqu'à saturation complète ; puis on mêle la dissolution avec de l'eau de chaux limpide ou un peu d'hydrate de chaux qui précipite la magnésie, l'oxyde de fer, l'alumine, etc., contenus dans le carbonate. La dissolution est ensuite filtrée, additionnée d'une goutte d'acide azotique et évaporée à siccité ; enfin le résidu est calciné dans un creuset jusqu'à ce que tout l'acide soit expulsé.

Usages de la chaux. — Il n'y a guère de substances qui aient des applications aussi nombreuses et aussi variées que la chaux. On l'emploie dans l'art des constructions pour la confection des mortiers, dans le tannage pour gonfler les peaux, dans la fabrication du gaz de l'éclairage pour absorber les acides sulfhydrique et carbonique, dans la préparation de la potasse et de la soude pour enlever par voie humide l'acide carbonique aux carbonates alcalins, dans la saponification des corps gras destinés à la fabrication des bougies stéariques, dans la fabrication du sucre de betterave pour l'opération qui porte le nom de *défécation*.

Elle sert dans l'agriculture comme amendement. Lorsqu'une terre est trop argileuse, on la mélange souvent avec une certaine quantité de chaux qui, en absorbant l'eau et l'acide carbonique, se délite et rend la terre plus légère, plus poreuse, et la végétation plus facile. Cette addition de chaux permet aussi de restituer à la terre l'élément calcaire que les plantes lui enlèvent chaque année.

BIOXYDE DE CALCIUM. CaO^2.

Le bioxyde de calcium est tout à fait analogue au bioxyde de strontium ; il jouit des mêmes propriétés et on le prépare de la même manière. On peut l'obtenir tantôt en lames brillantes et nacrées, tantôt en poudre : sous la première forme, en ajoutant l'eau de chaux peu à peu à l'eau oxygénée acide ; sous la seconde, en ajoutant beaucoup de cette base à la fois (Thénard).

Le bioxyde de calcium anhydre fond au rouge ; en perdant son oxygène, il devient de moins en moins fusible. De même que les bioxydes de baryum et de strontium, il forme avec l'eau oxygénée une combinaison définie $CaO^2 . HO^2 + 2 HO$ (Schœne).

CLORURE DE CALCIUM. ClCa.

Cl........	35,5	63,96
Ca.......	20,0	36,04
	55,5	100,00

Propriétés physiques et organoleptiques. — Le chlorure de calcium est un sel incolore, d'une saveur amère. Il cristallise en prismes à six pans, souvent striés, terminés par des pyramides à six équivalents d'eau; desséchés dans le vide, ces cristaux perdent quatre équivalents d'eau. En chauffant légèrement une dissolution sursaturée de chlorure de calcium, on peut obtenir de grandes lames cristallines transparentes, ne contenant que quatre équivalents d'eau (Lefebvre, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXX, p. 685).

Le chlorure de calcium a une grande affinité pour l'eau ; c'est un des corps les plus déliquescents que l'on connaisse. Il est extrêmement soluble dans l'eau, qui peut en dissoudre quatre fois son poids à la température de 15°. Une dissolution saturée, contenant 325 parties de ce sel pour 100 parties d'eau, n'entre en ébullition qu'à la température de 179°,5.

Soumis à l'action de la chaleur, le chlorure de calcium hydraté fond d'abord

dans son eau de cristallisation à 28°, puis quand toute l'eau est partie, c'est-à-dire vers 200°, et qu'on élève davantage la température, il éprouve la fusion ignée; on peut alors le couler en plaques. A cet état, il est phosphorescent : après avoir été exposé à la lumière solaire, il luit pendant quelque temps dans l'obscurité; on lui donnait autrefois le nom de *phosphore de Homberg*.

Quand on dissout du chlorure de calcium anhydre dans l'eau, on constate une élévation de température due à l'hydratation du sel. Si, au contraire, on dissout le sel hydraté, la température s'abaisse; mais, une fois la dissolution effectuée, elle s'échauffe chaque fois qu'on ajoute une nouvelle quantité d'eau; ce qui prouve que le refroidissement primitif doit être attribué au changement d'état du sel cristallisé, à son passage de l'état solide à l'état liquide qui exige une quantité de chaleur égale à la chaleur latente de fusion. Que l'on prenne en effet du chlorure hydraté liquide, ou, autrement dit, surfondu dans son eau de cristallisation, et qu'on le dissolve dans l'eau, il se comportera exactement comme le chlorure anhydre et déterminera une élévation de température (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXXV, p. 1103).

Un mélange réfrigérant de glace pilée et de chlorure cristallin, réduit en poudre, peut produire un abaissement de température de 45° et peut par conséquent congeler le mercure.

Le chlorure de calcium anhydre se dissout facilement dans l'alcool qui, à la température de 80°, en prend 7 dixièmes de son poids. Par l'évaporation de cette solution, on obtient des cristaux rectangulaires contenant 59 pour 100 ou trois équivalents et demi d'alcool jouant un rôle analogue à l'eau de cristallisation (Graham).

D'après MM. Rabuteau et Ducoudray, 3 grammes de chlorure de calcium, injectés dans les veines d'un chien, amènent sa mort immédiate par arrêt du cœur (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 17 février 1873).

Propriétés chimiques. — Chauffé au delà du rouge sombre, le chlorure de calcium se volatilise en partie et dégage de l'acide chlorhydrique; le résidu consiste en un mélange de chlorure de calcium, de chaux et de carbonate de chaux. Sous l'action de la vapeur d'eau, la décomposition de ce sel par la chaleur est complète; Pelouse a indiqué cette réaction pour la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique.

Il n'est pas possible d'évaporer complètement une dissolution aqueuse de chlorure de calcium, sans qu'il y ait décomposition partielle. D'après M. Dibbits (*Soc. pour l'avancem. des sc. natur. d'Amsterdam*, 6 novembre 1872), l'acide chlorhydrique commence à se dégager à la température de 147°, alors que la composition du liquide est $ClCa + HO$.

Le chlorure de calcium se combine avec l'ammoniaque. 100 parties de ce sel anhydre peuvent absorber 119 parties de gaz ammoniac pour former un composé auquel on attribue la formule $ClCa.4AzH^3$, et qui, en se dissociant sous l'influence de la chaleur, se transforme successivement en des composés moins ammoniacaux $ClCa.2AzH^3$ et $ClCa.AzH^3$, puis perd finalement toute son ammoniaque. C'est pourquoi on ne peut se servir du chlorure de calcium pour dessécher l'ammoniaque.

Chauffé avec les sulfates de baryte et de strontiane, le chlorure de calcium se transforme en sulfate de chaux et produit des chlorures de baryum et de strontium.

ÉTAT NATUREL. — Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, de rivières, de fontaines et de puits; on le trouve souvent aussi dans les matériaux salpêtrés.

PRÉPARATION. — On prépare le chlorure de calcium en dissolvant du marbre ou de la craie dans l'acide chlorhydrique, et faisant évaporer la solution neutre, ou bien en faisant passer du chlore sur de la chaux portée au rouge. On peut encore obtenir ce sel en traitant par l'eau les résidus de la préparation de l'ammoniaque, saturant par l'acide chlorhydrique la liqueur, qui est toujours alcaline, et évaporant ensuite à sec; ce procédé est le plus simple.

USAGES. — Le chlorure de calcium anhydre est employé dans les laboratoires pour dessécher les gaz (excepté le gaz ammoniac) ou pour enlever l'eau mélangée à des liquides d'origine organique. Il a une action plus énergique quand il est en masse poreuse, produite par une fusion pâteuse, que quand il est complètement fondu et vitreux; néanmoins il ne dessèche pas aussi bien les gaz que l'acide sulfurique.

Une solution médiocrement concentrée de chlorure de calcium, jetée sur des charbons ardents, les recouvre à l'instant d'une couche vitreuse qui s'oppose à la combustion. On a proposé de mettre à profit cette propriété pour arrêter les progrès des incendies.

Dans quelques villes, entre autres à Rouen, on se sert, pour l'arrosage des rues, d'une dissolution de chlorure de calcium. Le sol se trouve ainsi imprégné d'une matière hygrométrique qui entretient l'humidité à sa surface pendant plusieurs jours.

Certains médecins ont proposé de traiter le choléra-morbus asiatique par des bains généraux chauds de chlorure de calcium (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. XXII, p. 23).

OXYCHLORURE DE CALCIUM. $(CaO)^3.Cl\acute{C}a$.

Quand on fait bouillir pendant quelque temps une solution concentrée de chlorure de calcium à laquelle on a ajouté de la chaux, et qu'on laisse refroidir la liqueur, il se dépose de longues aiguilles fines et incolores, dont la composition correspond à la formule $(CaO)^3.ClCa.15\,HO$. Ce composé n'est stable qu'en présence d'une solution de chlorure de calcium; il se décompose immédiatement en chlorure de calcium et en chaux, sous l'influence de l'eau pure ou de l'alcool.

L'oxychlorure de calcium anhydre existe assez souvent dans les résidus de la préparation de l'ammoniaque. C'est ce sel qui rend alcalin le chlorure de calcium calciné au contact de l'air.

BROMURE DE CALCIUM. BrCa.

On prépare le bromure de calcium en faisant agir l'acide carbonique sur la chaux, ou en traitant une dissolution de bromure de fer par un lait de chaux; par l'évaporation de la liqueur, le sel cristallise en longues aiguilles incolores et déliquescentes, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, qui se décomposent partiellement quand on les calcine à l'air. Une partie de sel exige à 0°, 0,80 d'eau pour se dissoudre; à 20°, 0,70 ; à 60°, 0,36 ; à 105 °, 0,32 ; cette solution aqueuse dissout facilement le brome.

Quand on pulvérise du bromure de calcium avec des cristaux d'acide oxalique, il se dégage à froid du gaz bromhydrique en très grande abondance ; sous l'influence de la chaleur, ce mélange donne d'abord beaucoup d'acide bromhydrique, puis un mélange de ce dernier, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (A. Bertrand, *Associat. franç. pour l'avanc. des sc.*, Congrès de Clermont-Ferrand, p. 330).

IODURE DE CALCIUM. ICa.

L'iodure de calcium présente une grande analogie avec le bromure et le chlorure; il est blanc, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool, cristallisé en aiguilles prismatiques, décomposable par la chaleur. On peut l'obtenir par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de fer sur la chaux.

L'iodure de calcium a été employé pour la préparation du calcium par MM. Liès-Bodard et Jobin, qui ont indiqué le procédé suivant pour obtenir ce sel (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. XLVII, p. 23): On met en suspension dans de l'eau du sulfure de calcium produit par l'action du charbon sur le plâtre à la température rouge, et on ajoute peu à peu de l'iode jusqu'à ce que le liquide ne se décolore plus. On verse un lait de chaux, pour précipiter les oxydes étrangers provenant du plâtre ou du charbon, on filtre et on évapore rapidement la liqueur jusqu'à siccité complète; on retire du feu quand l'iode commence à se dégager, on détache la croûte d'iodure et on la chauffe à l'abri de l'air dans un creuset. On obtient ainsi une masse cristalline, formée de lamelles nacrées, qui se laisse facilement écraser sous le pilon.

Quand on pulvérise un mélange d'iodure de calcium et d'acide oxalique, on obtient à froid un abondant dégagement d'acide iodhydrique; par une élévation de température, on met de l'iode en liberté (A. Bertrand, *loc. cit.*).

Ce sel absorbe facilement le gaz ammoniac avec lequel il forme un composé $ICa.3AzH^3$.

FLUORURE DE CALCIUM. FlCa.

Fl........	19,00	48,72
Ca.......	20,00	51,28
	39,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le fluorure de calcium est blanc, très peu soluble dans l'eau,

qui n'en dissout que 1/26 000 de son poids, à la température de 15°, soluble dans les acides fluorhydrique, azotique et chlorhydrique. L'ammoniaque le précipite de cette dissolution sous la forme d'une gelée transparente.

Le fluorure de calcium entre en fusion à une température élevée et cristallise par le refroidissement.

L'acide sulfurique concentré le décompose très rapidement, en dégageant de l'acide fluorhydrique. Les alcalis et les carbonates alcalins le décomposent par voie sèche en donnant un fluorure alcalin soluble. Sous l'influence d'une température élevée, la vapeur d'eau agit également sur ce sel pour produire de la chaux et de l'acide fluorhydrique. Au rouge, l'oxygène et le chlore l'attaquent en mettant probablement du fluor en liberté.

Quand on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de fluorure de calcium et de charbon chauffé au rouge vif, le fluorure est complètement décomposé : il se forme du sulfure de calcium et des composés fluorés qui sont volatils (Fremy).

État naturel. — Le fluorure de calcium naturel, auquel les minéralogistes donnent le nom de *spath fluor* ou *chaux fluatée*, est presque toujours cristallisé en cubes ou avec la texture cristalline ; très rarement il est en masses concrétionnées ou compactes. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'il est incolore ; il présente presque toujours des teintes vives et variées, jaunes, verdâtres ou violettes. Sa dureté est un peu supérieure à celle de la chaux carbonatée, sa densité est de 3,1.

Lorsqu'on soumet le spath fluor à l'action de la chaleur, il devient phosphorescent. Certaines variétés possèdent cette propriété à un haut degré ; telle est la *chlorophane*, minéral trouvé à Nertschinsk en Sibérie et dans le Connecticut, qui émet après la calcination une lumière verte. Ce minéral, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par l'ammoniaque, est susceptible encore de luire pendant quelque temps quand on le chauffe. Quand la chlorophane a perdu cette propriété, on peut la rendre de nouveau lumineuse en faisant passer une série d'étincelles électriques immédiatement au-dessus de sa surface (de Grotthuss)

Le spath fluor est rarement pur. Les cristaux les mieux formés contiennent souvent en mélange intime du quartz, de l'argile, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, du sulfate de baryte. Ces mêmes corps se trouvent encore en plus fortes proportions dans les variétés concrétionnées et compactes. Un échantillon du Derbyshire, désigné improprement sous le nom spécifique de *ratofkite*, contient :

Fluorure de calcium	48,50
Sulfate de baryte	51,50
	100,00

Le spath fluor se présente exclusivement en filons ; il est souvent associé aux minerais de plomb et de zinc, au minerai d'étain (Cornouailles), à la topaze et à l'émeraude (Bohême). Il se rencontre aussi dans plusieurs eaux minérales

(Carlsbad, Bourbonne-les-Bains, etc.) et forme quelques millièmes de la partie minérale des os et surtout de l'émail des dents.

Usages. — Le spath fluor sert à la préparation de l'acide fluorhydrique et des fluorures de bore et de silicium. On l'utilise en métallurgie comme fondant, notamment pour le traitement des minerais de cuivre. Comme il présente souvent de belles teintes violettes ou jaunes, on en fait aussi des objets d'art, tels que des coupes, des vases, etc.

Préparation. — Le fluorure de calcium étant à peu près insoluble dans l'eau, il est facile de l'obtenir par double décomposition en précipitant un fluorure soluble par un sel de chaux; mais, dans ce cas, il n'est pas pur et retient touours une certaine quantité de sel de chaux ou de fluorure alcalin.

Si on dissout le fluorure de calcium amorphe dans certains chlorures fondus, els que ceux de calcium, de potassium ou de sodium, qu'on laisse refroidir aussi entement que possible et qu'on fasse bouillir le produit fondu avec de l'eau, il reste du fluorure de calcium cristallisé en petits octaèdres. En décomposant une dissolution d'hydrofluosilicate de chaux acide par une solution de chlorure de calcium neutre, et chauffant dans un tube fermé pendant dix heures à la température de 250°, on obtient sur les parois du tube des cristaux microscopiques consistant en octaèdres ou en combinaisons de l'octaèdre et de l'hexaèdre. Il se produit encore des cristaux de spath fluor quand on chauffe dans les mêmes conditions du fluorure de calcium amorphe avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (Scheerer et Drechsel, *J. pr. chem.* (2), 7, 63).

HYDROFLUOBORATE DE CHAUX. ($FlCa.Fl^3B$.

L'hydrofluoborate de chaux, que l'on obtient en traitant le carbonate de chaux par un excès d'acide hydrofluoborique, est une poudre à saveur acide, rougissant le tournesol, décomposable par l'eau en un sel acide et en un sel insoluble à excès de fluorure de calcium.

HYDROFLUOSILICATE DE CHAUX. $(FlCa)^3.(Fl^3Si)^2$.

On prépare ce sel en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide hydrofluosilicique et évaporant à une douce chaleur. Il cristallise en prismes carrés très réguliers. L'eau le décompose partiellement en mettant du fluorure de calcium en liberté; l'évaporation de la liqueur donne des cristaux neutres. L'acide chlorhydrique le dissout sans décomposition; cependant, par une évaporation prolongée, cette liqueur dégage de l'acide hydrofluosilicique et le sel se transforme en chlorure de calcium.

MONOSULFURE DE CALCIUM. SCa.

S.	16,00	44,44
Ca.......	20,00	55,56
	36,00	100,00

Propriétés. — Le monosulfure de calcium est blanc, amorphe, d'une saveur hépatique et d'une réaction alcaline, à peu près insoluble dans l'eau. Ce liquide, surtout quand il est bouillant, le décompose en sulfhydrate de sulfure, $SCa.SH$, et en chaux hydratée (H. Rose). Cette dissolution de sulfhydrate de sulfure, évaporée dans le vide au-dessus de la potasse caustique, laisse du sulfure de calcium blanc, cristallin, probablement hydraté, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré (Berzélius).

Quand on fait bouillir le monosulfure de calcium avec une grande quantité d'eau, on obtient une liqueur qui, filtrée et évaporée rapidement dans une cornue, dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse déposer, par le refroidissement, d'abord du sulfate de chaux, puis des aiguilles d'un jaune d'or d'un oxysulfure dont la composition répond à la formule $S^5Ca.(CaO)^5.20HO$ (H. Rose).

En présence de l'eau, le sulfure de calcium est facilement décomposé par l'acide carbonique, d'après l'équation : $SCa + HO + CO^2 = CO^2.CaO + HS$.

Le monosulfure de calcium est phosphorescent; après avoir été exposé à la lumière, il luit pendant longtemps dans l'obscurité. On le nommait autrefois *phosphore de Canton*.

Préparation. — On peut préparer ce corps : 1° en calcinant du sulfate de chaux avec du charbon, $SO^3.CaO + 2C = SCa + 2CO^2$; 2° en décomposant au rouge du sulfate de chaux par l'oxyde de carbone, $SO^3.CaO + 4CO = SCa + 4CO^2$; 3° en faisant agir un courant de vapeur de sulfure de carbone mélangé d'acide carbonique sur de la chaux incandescente.

Usages. — Le sulfure de calcium est employé dans les laboratoires pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. Comme il dégagé lentement ce gaz sous l'influence de l'humidité ou de l'eau chargée d'acide carbonique, on a proposé de l'utiliser en agriculture pour la destruction des insectes nuisibles.

BISULFURE DE CALCIUM. S^2Ca.

Quand on fait bouillir pendant quelques instants un mélange de lait de chaux et de soufre en excès, et qu'on laisse refroidir la liqueur filtrée, il se forme des cristaux jaunes, dont la composition correspond à la formule $S^2Ca.3HO$ (Herschell). C'est à l'aide de ce corps et de l'acide chlorhydrique en excès que l'on prépare le bisulfure d'hydrogène.

Le bisulfure de calcium est peu soluble dans l'eau froide qui n'en dissout que 1/400 environ de son poids.

PENTASULFURE DE CALCIUM. S^5Ca.

Le pentasulfure de calcium se produit quand on soumet le mélange précédent à une ébullition prolongée. Ce composé absorbe l'oxygène avec rapidité; Scheele l'employait pour faire l'analyse de l'air atmosphérique. Il peut servir, comme le bisulfure de calcium, à la préparation du bisulfure d'hydrogène.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE CALCIUM. SH.SCa.

Nous avons vu que le sulfure de calcium, soumis à l'action de l'eau, donne du sulfhydrate de sulfure. On peut encore préparer ce composé en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur la chaux hydratée.

La dissolution de sulfhydrate de sulfure de calcium, évaporée dans le vide au-dessus de la potasse caustique, laisse du sulfure de calcium blanc, cristallin, probablement hydraté, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré (Berzélius).

OXYSULFURES DE CALCIUM.

Le monosulfure de calcium et la chaux forment un oxysulfure stable, insoluble dans l'eau, dont la formule est $(SCa)^2.CaO$. Cet oxysulfure ne se produit pas à froid, il est nécessaire de chauffer fortement le mélange de 2 équivalents de sulfure de calcium et de 1 équivalent de chaux; si l'on prend une plus forte proportion de chaux, cette base n'entre pas en combinaison, mais agit comme chaux libre. Cet oxysulfure existe dans la charrée fraîche (Hoffmann, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXII, p. 291).

On admet généralemont qu'un oxysulfure de la même composition se forme dans la fabrication de la soude artificielle par le procédé de Leblanc. D'après M. Scheurer-Kestner (*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 169), le sulfure de calcium serait simplement mélangé, dans les mares de soude, avec un excès de chaux.

Quand on prépare le bisulfure de calcium, il se forme en même temps un oxysulfure de calcium dont la composition est $S^2Ca.(CaO)^2.4HO$ (Herschell) ou $S^4Ca.(CaO)^3.12HO$ (Schœne).

On connaît encore une combinaison de pentasulfure de calcium et de chaux $S^5Ca.(CaO)^5.20HO$, qui provient, comme nous l'avons vu plus haut, de la décomposition du sulfure de calcium. Cet oxysulfure est en cristaux jaune d'or, qui blanchissent, même à l'abri de l'air; l'acide chlorhydrique le décompose en dégageant un quart seulement du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. On peut le considérer comme un mélange ou une combinaison d'hyposulfite et d'un autre oxysulfure : $S^2O^2.CaO + (SCa)^3.(CaO)^2 + 20HO$. D'après Schœne sa formule serait différente de celle que lui attribue H. Rose : $S^4Ca.(CaO)^4.18HO$.

Nous signalerons enfin une combinaison qui se forme à l'état d'aiguilles jaunes dans les résidus de la fabrication de la soude exposés longtemps à l'air et à laquelle Kuhlmann a assigné la formule $SO^2.CaO.(SCa)^2.6HO$.

SULFOCARBONATE DE SULFURE DE CALCIUM. $SCa.S^2C$.

On obtient ce composé en introduisant du sulfure de calcium et une petite quantité d'eau dans du sulfure de carbone et soumettant le mélange à une température de 30° jusqu'à complète dissolution du sulfure de calcium. Cette liqueur, évaporée dans le vide, donne une masse saline, d'un jaune citron clair, soluble dans l'alcool ; à la température de l'ébullition, il se dépose du carbonate de chaux.

CYANURE DE CALCIUM. CyCa.

On le prépare en solution aqueuse en saturant la chaux par de l'acide cyanhydrique. L'évaporation de sa solution le décompose en carbonate de chaux et ammoniaque.

SULFOCYANURE DE CALCIUM. $S^2CyCa.3HO$.

Le sulfocyanure de calcium cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il ne perd son eau de cristallisation que vers 170°, température à laquelle il commence à se décomposer.

MELLONURE DE CALCIUM.

Le mellonure de calcium se prépare par double décomposition. Il cristallise en aiguilles contenant quatre équivalents d'eau, dont trois sont éliminés à 120° (Liebig).

SÉLÉNIURE DE CALCIUM.

Quand on chauffe presque au rouge naissant un mélange de sélénium et de chaux caustique pure, ces deux corps s'unissent et donnent une masse noire ou brun foncé, insoluble dans l'eau et insipide. Sous l'action des acides, il se sépare du sélénium en flocons rouges, sans dégagement d'hydrogène sélénié, la masse renfermant un perséléniure de calcium et du sélénite de chaux, et l'acide sélénieux mis en liberté décomposant l'hydrogène sélénié. Chauffé jusqu'au rouge, ce composé abandonne du sélénium et se transforme en un séléniure de calcium d'un rouge brun qui, par le frottement, produit une poudre couleur de chair, insoluble (Berzélius).

SÉLÉNIOCYANURE DE CALCIUM.

Ce composé cristallise en aiguilles étoilées.

SULFARSÉNIATES DE CHAUX.

Le *pyrosulfarséniate de chaux*, $(SCa)^2.S^5As$, ressemble au sel correspondant de baryte; c'est une masse amorphe, jaune, soluble dans l'alcool, renfermant de l'eau qu'elle perd à 60° et qu'elle reprend à l'air humide en se gonflant.

Le *sulfarséniate normal*, $(SCa)^3.S^5As$, est très soluble et cristallisable. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme partiellement en sulfate.

SULFARSÉNITES DE CHAUX.

Le trisulfure d'arsenic forme avec le sulfure de calcium deux combinaisons : le *pyrosulfarsénite*, $(SCa)^2.S^3As$, brun, soluble, incristallisable, et le *sulfarsénite normal*, $(SCa)^3.S^3As.15HO$, qui cristallise en petits cristaux incolores, penniformes, très solubles dans l'eau.

HYPOSULFARSÉNITE DE CHAUX.

Le bisulfure d'arsenic se combine au sulfure de calcium pour donner un composé, $SCa.S^2As$, pulvérulent, rouge, insoluble dans l'eau.

PHOSPHURE DE CALCIUM.

Propriétés. — Le phosphure de calcium, ou *phosphure de chaux*, est une substance brune amorphe, obtenue par l'action de la vapeur de phosphore sur la chaux portée au rouge, dont la composition, d'après Thénard, est représentée par la formule $Ph^4(CaO)^7$. Ce composé, mis en contact avec l'eau, fournit du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable et de l'hypophosphite de chaux.

Préparation. — Quand on veut obtenir de grandes quantités de phosphure de chaux, on remplit de boulettes de chaux un grand creuset de terre dont le fond est percé d'un trou dans lequel on engage le col d'un petit ballon renfermant du phosphore. On place le creuset sur la grille d'un fourneau, de telle sorte que ce ballon se trouve au-dessous de la grille. On chauffe le creuset au rouge vif, puis on approche quelques charbons du ballon pour réduire lentement le phosphore en vapeurs qui passent dans le creuset. Quand l'opération est terminée, on trouve un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux.

On peut encore préparer ce produit en introduisant dans un ballon de la chaux et du phosphore en couches alternatives, dans la proportion de 3 parties de la première substance pour 1 de la seconde, enlevant l'oxygène de l'air par la combustion d'un morceau de phosphore et exposant ce ballon bien fermé à une température suffisante pour fondre le phosphore, pendant vingt-quatre heures environ.

SILICIURE DE CALCIUM.

PRÉPARATION. — Le silicium forme avec le calcium un composé indiqué par M. Woehler (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXIX, p. 224), que l'on prépare en fondant au fourneau à vent le mélange suivant :

Silicium cristallisé, finement broyé..	20	grammes.
Chlorure de calcium fondu, pulvérisé.	200	—
Sodium en petits morceaux.........	46	—

Le silicium, le chlorure de calcium et environ moitié du sodium sont mêlés; d'autre part, dans un creuset de terre porté au rouge, on introduit du chlorure de sodium fondu et le reste du sodium, puis on y verse rapidement le mélange que l'on vient de préparer et on recouvre le tout d'une couche de chlorure de sodium fondu et pulvérisé. Après avoir tassé le contenu du creuset et fermé avec un couvercle, on active le feu. On emploie comme combustible un mélange de coke et de charbon de bois, de manière à atteindre la température d'un essai de fer. On maintient le feu une demi-heure après la disparition des flammes jaunes du sodium, puis on laisse refroidir. On trouve dans le creuset un culot bien net de siliciure de calcium.

Le produit ainsi obtenu n'est pas pur; il contient du silicium libre, du magnésium, du sodium, de l'aluminium et du fer. En laissant de côté ces matières étrangères, sa composition centésimale serait la suivante :

Silicium..............................	58,3
Calcium..............................	41,7
	100,0

Ce qui conduit à la formule Si^4Ca^3.

PROPRIÉTÉS. — Le siliciure de calcium impur est gris de plomb; il a l'éclat métallique; sa texture est à grandes lamelles; à la surface on observe des faces cristallines brillantes; quelques grains plus petits présentent des indices de la forme hexagonale.

A l'air, il se désagrège peu à peu en lamelles graphitoïdes. L'eau agit sur lui comme oxydant et hydratant; elle le désagrège en quelques heures en dégageant de l'hydrogène et dissolvant de la soude, de la chaux et un peu de chlorure de calcium.

L'acide azotique, même fumant, n'exerce aucune action sur le siliciure de calcium. L'acide chlorhydrique l'attaque avec dégagement d'hydrogène et formation d'un corps de couleur orangée, auquel M. Wœhler a donné le nom de *silicon*. L'acide sulfurique étendu et l'acide acétique agissent comme l'acide chlorhydrique. L'acide fluorhydrique décompose énergiquement le siliciure de calcium avec production de la substance jaune; mais celle-ci ne tarde pas à blanchir, puis à disparaître dans l'acide employé.

Le siliciure de calcium ne s'altère pas quand on le chauffe dans un courant de vapeur d'eau.

AZOTATE DE CHAUX. $AzO^5.CaO$.

AzO^5......	54,00	65,85
CaO......	28,00	34,15
	82,00	100,00

ÉTAT NATUREL. — L'azotate de chaux constitue principalement les efflorescences salines que l'on observe sur les murs humides; il a été longtemps utilisé pour la fabrication du salpêtre, avant que l'on connût les dépôts de nitre naturel. On le rencontre en quantité notable dans certaines sources, surtout dans celles qui sortent de terrains marneux.

PROPRIÉTÉS. — Ce sel a une saveur amère et fraîche; il est déliquescent, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'acide azotique concentré. Il cristallise dans l'eau en longs prismes hexagonaux terminés par des pyramides à six faces, contenant 4 équivalents d'eau; sa densité est de 2,472; il fond à 44° dans son eau de cristallisation et se décompose en laissant un résidu de chaux anhydre.

La dissolution aqueuse de l'azotate de chaux peut être évaporée à siccité, et le résidu chauffé à 200° sans décomposition. Cependant, en présence des peroxydes de fer et de manganèse, et probablement d'autres corps plus ou moins poreux qui ne peuvent exercer aucune action chimique sur le nitrate de chaux, le sel perd une partie de son acide à une température peu supérieure à 100°.

PRÉPARATION. — On prépare ce sel en dissolvant simplement du carbonate de chaux dans l'acide nitrique; la liqueur, concentrée par la chaleur, se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

AZOTATES BASIQUES. — Il paraît exister deux azotates basiques dont la composition n'a pas été déterminée.

AZOTITE DE CHAUX. $AzO^3.CaO$.

L'azotite de chaux est un sel déliquescent que l'on obtient par double décomposition entre l'azotite d'argent et le chlorure de calcium.

PERCHLORATE DE CHAUX. $ClO^7.CaO$.

En évaporant dans le vide une solution d'acide perchlorique saturée par de l'hydrate de chaux, on obtient des cristaux prismatiques de perchlorate de chaux très déliquescents, solubles dans l'eau et l'alcool absolu.

CHLORATE DE CHAUX. $ClO^5.CaO$.

On prépare le chlorate de chaux soit directement, soit en traitant une dissolution de chlorate de potasse par l'hydrofluosilicate de chaux. Ce sel est déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool, et ne cristallise que difficilement. Évaporée dans le vide, sa solution donne des cristaux prismatiques, rhomboïdaux, à sommet oblique, contenant 2 équivalents d'eau, qui peuvent être éliminés par une chaleur modérée ; chauffés brusquement à 100°, ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation.

HYPOCHLORITE DE CHAUX. $ClO.CaO$.

On obtient l'hypochlorite de chaux pur en saturant une solution d'acide hypochloreux par l'hydrate de chaux. Ce sel est soluble dans l'eau, peu stable, et se décompose facilement, même à la température ordinaire, en dégageant de l'oxygène et laissant un résidu de chlorure et de chlorate ; il agit comme un oxydant énergique. Les acides les plus faibles le décomposent et mettent en liberté l'acide hypochloreux. L'acide chlorhydrique en excès ne donne que du chlore, par une action secondaire de cet acide sur l'acide hypochloreux : $ClO + ClH = Cl^2 + HO$.

Si l'on fait agir le chlore sur la chaux libre ou carbonatée, en présence de l'eau, il se forme un composé spécial, qui paraît être un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium :

$$2Cl + 2CaO = ClO.CaO + ClCa,$$

auquel on donne dans l'industrie le nom de *chlorure de chaux* et qui est remarquable par ses propriétés décolorantes.

CHLORURE DE CHAUX.

Constitution chimique. — On n'est pas d'accord sur la véritable constitution chimique du chlorure de chaux. Quelques chimistes, qui n'admettent pas dans ce composé la présence de l'hypochlorite de chaux, le considèrent comme une combinaison instable de chlore et de chaux répondant à la formule $ClCaO$. Les travaux de Balard sur l'acide hypochloreux conduisent à la formule $ClCa + ClO.CaO$.

Mais aucune de ces deux formules ne correspond à la composition du produit que l'on obtient en faisant absorber, à la température ordinaire, du chlore sec par de l'hydrate de chaux pur et sec jusqu'à refus. D'après Kolb (*Ann. de chim.*

et de phys., nov. 1867, p. 266), le produit préparé de cette manière est un chlorure type qui contient :

Chlore actif	38,5
Chlore inactif	0,4
Chaux	45,6
Eau	14,7
Perte et traces de chlorate	0,8
	100,0

résultats qui peuvent être interprétés le plus exactement par la formule $2Cl + 3(CaO.HO) = 2(ClCaO.HO) + CaO.HO$. L'eau ferait ainsi partie intégrante de ce corps, que l'on n'a d'ailleurs jamais pu obtenir anhydre.

Enfin, d'après Frésénius (*Ann. de chim. et de pharm.*, t. CXVIII, p. 317), le chlorure de chaux aurait une formule plus compliquée : $ClO.CaO + ClCa.2CaO + 2HO$; ce serait un mélange hydraté d'hypochlorite de chaux et d'un oxychlorure de calcium.

Propriétés. — Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent et exhale une odeur faible de chlore ou d'acide hypochloreux. Il se dissout incomplètement dans l'eau en laissant un résidu de chaux hydratée et donnant un liquide limpide qui, d'après Kolb, renferme le produit $2(ClCaO.HO)$.

L'acide carbonique décompose le chlorure de chaux humide en mettant en liberté de l'acide hypochloreux et formant du carbonate de chaux ; mais quand le chlorure de chaux est bien sec, il se dégage du chlore ; ce qui tendrait à prouver que ce produit ne contient pas d'acide hypochloreux. Les autres acides affaiblis dégagent également de l'acide hypochloreux en premier lieu, puis du chlore, par suite de l'action de ce dernier acide sur l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de calcium. L'acide azotique forme avec le chlorure de chaux une espèce d'eau régale.

Le chlorure de chaux solide, sous l'influence d'une température inférieure à 100°, se convertit en chlorate, chlorure et hydrate de chaux, en vertu de l'équation suivante :

$$3[(ClCaO.HO)^2 + CaO.HO] = 5ClCa + ClO^5.CaO + 3CaO.HO + 6HO.$$

Le chlorure de chaux liquide est plus stable, et ce n'est qu'à l'ébullition qu'il se change en chlorate, en même temps qu'il dégage de l'oxygène et du chlore. La lumière directe agit sur le chlorure sec comme la chaleur, mais moins énergiquement ; quant au chlorure liquide, il donne du chlorite de chaux, en outre des autres produits.

A froid, le chlore n'exerce aucune action sur le chlorure de chaux sec ; il est au contraire absorbé par le chlorure liquide, qui devient fortement acide. Si on fait passer un courant de chlore jusqu'à refus et qu'on expulse par un courant d'acide carbonique l'excès de gaz, on obtient un liquide qui, par la distillation, donne de l'acide hypochloreux. Cette réaction, qui est représentée par l'équation suivante, peut servir à la préparation de l'acide hypochloreux (Kolb) :

$$2(ClCaO.HO) + 2Cl = 2ClCa + 2ClO + 2HO.$$

La dissolution aqueuse de chlorure de chaux est décomposée, même à froid, par les bioxydes de manganèse, de cuivre et de mercure et par le sesquioxyde de fer ; elle donne un courant continu d'oxygène, qui ne s'arrête que quand tout le chlorure de chaux a été transformé en chlorure de calcium (Mitscherlich).

Le chlorure de chaux agit, sur les corps organiques et les décompose ; il détruit les couleurs végétales, surtout en présence d'un acide libre.

Fabrication du chlorure de chaux. — On prépare industriellement le chlorure de chaux de la même manière que dans les laboratoires, en faisant arriver un courant de chlore dans un lait de chaux ou sur de la chaux éteinte. Ces procédés seront décrits avec détails dans le volume consacré aux applications.

BROMATE DE CHAUX. $BrO^5.CaO$.

Le bromate de chaux forme de petits cristaux prismatiques terminés par une pyramide, appartenant au système rhomboïdal droit. Il se dissout dans 1,1 partie d'eau, et ne perd son eau de cristallisation qu'à 180°.

PERIODATE DE CHAUX. $IO^7.(CaO)^2$.

Le periodate de chaux est un précipité blanc, cristallin, renfermant 3 équivalents d'eau, qui se produit quand on verse une dissolution d'azotate de chaux dans une dissolution de periodate de potasse ou de soude. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'eau, de l'iode et de l'oxygène, et laisse un résidu dont la formule est $IO^7.(CaO)^5$ (Langlois).

IODATE DE CHAUX. $IO^5.CaO$.

On peut préparer ce sel soit en précipitant l'iodate de potasse par le chlorure de calcium, soit en dissolvant de l'iode dans de l'hypochlorite de chaux qui agit comme un oxydant énergique. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal, et contient alors six équivalents d'eau, dont cinq peuvent être chassés à 130° et le dernier à 200°. Il est peu soluble : il exige, pour se dissoudre, 400 parties d'eau froide et 100 parties d'eau bouillante.

SULFATE DE CHAUX ANHYDRE. $SO^3.CaO$.

SO^3.....	40,00	58,82
CaO.....	28,00	41,18
	68,00	100,00

État naturel. — Le sulfate de chaux anhydre, que les minéralogistes appellent *anhydrite* ou *karsténite*, se présente dans la nature à l'état cristallin,

fibreux ou saccharoïde. Il est rarement cristallisé avec régularité ; sa forme primitive est un prisme rectangulaire droit. Sa densité est de 2,964 ; sa dureté est supérieure à celle du marbre statuaire. Ce minéral est tantôt incolore, tantôt coloré en gris ou en rose par des matières organiques ou par de l'oxyde de fer. Les masses lamelleuses, fibreuses ou saccharoïdes sont presque toujours mélangées de diverses matières étrangères, sable quartzeux, argile, oxyde de fer, substances organiques ; elles sont même quelquefois traversées par des veinules de sulfate de strontiane ou de sulfate de baryte.

La *vulpinite* est une variété d'anhydrite saccharoïde, accompagnée d'un peu de silice qui augmente sa dureté. Elle est quelquefois bleuâtre, et on l'emploie alors comme marbre, notamment à Milan, où elle est connue sous le nom de *marbre bardiglio de Bergame*. Elle peut être associée à une certaine quantité de sel gemme, ce qui lui a fait donner le nom de *muriacite*.

L'anhydrite est beaucoup moins abondante que le sulfate hydraté. Elle ne forme de masses un peu considérables que dans les Alpes et la Nouvelle-Écosse et se présente surtout à la jonction des terrains cristallisés et des terrains sédimentaires.

Propriétés. — L'anhydrite, exposée à l'air humide, absorbe très lentement l'eau pour se transformer peu à peu en sulfate hydraté ; d'après plusieurs géologues, c'est ainsi que se seraient formées certaines masses de gypse. Elle ne se dissout dans l'eau qu'avec une extrême lenteur dans la proportion de 2 à 3 grammes par litre, quand elle est parfaitement porphyrisée ; on n'accélère pas la dissolution en chauffant à l'ébullition. Les acides azotique et chlorhydrique la dissolvent également avec beaucoup de difficulté. Les carbonates alcalins, par voie sèche comme par voie humide, la décomposent facilement quand elle est réduite en poudre fine et la transforment en carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux commence à se décomposer à la chaleur blanche ; il abandonne tout son acide sulfurique à la température de la fusion du fer produite par l'appareil Schlœsing. Dans les recherches analytiques, il faut donc opérer la calcination de ce sel à une température peu élevée (Boussingault, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXIV, p. 1159).

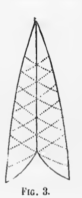
SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ. $SO^3.CaO.2HO$.

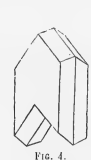
SO^3	40,00	46,51
CaO	28,00	32,56
2HO	18,00	20,93
	86,00	100,00

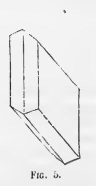
Propriétés. — Le sulfate de chaux hydraté, désigné ordinairement sous les noms de *gypse* ou *pierre à plâtre*, cristallise en grandes tables transparentes, qui se clivent facilement et présentent la forme de prismes droits à base rhomboïdale, dont les angles sont de 113° et de 67° ; ces cristaux sont ordinairement groupés en fers de lance, ou bien en prismes volumineux, en fines aiguilles, en lames (fig. 3, 4, 5).

Le sulfate de chaux est incolore, insipide, ou d'une saveur légèrement amère. Sa densité est de 2, 31. Il se laisse profondément entamer par l'ongle, et on le considère comme le moins dur de tous les minéraux.

Il se dissout assez lentement dans l'eau quand il est simplement concassé en


Fig. 3.


Fig. 4.


Fig. 5.

gros sable; il se dissout plus facilement quand il est en poudre fine. 1000 parties d'eau en dissolvent un peu plus de 2 parties à 10° et à 100°, et près de 4 parties à 35°; ce sel présente donc un maximum de solubilité à cette dernière température (Poggiale). Il est tout à fait insoluble dans l'alcool; cette propriété est utilisée dans l'analyse chimique.

La présence de sels ammoniacaux dans l'eau favorise la dissolution du sulfate de chaux; il en est de même du chlorure de sodium. L'acide chlorhydrique bouillant, l'acide azotique et surtout l'acide sulfurique concentré le dissolvent facilement; il se forme dans ce dernier cas un bisulfate $(SO^3)^2.CaO.HO$, décomposable par l'eau.

Lorsque le sulfate de chaux se dépose d'une dissolution à la température de 120°, comme cela arrive quelquefois dans les chaudières à vapeur alimentées par des eaux séléniteuses, ses cristaux ont pour formule $(SO^3.CaO)^2.HO$.

Le meilleur dissolvant du sulfate de chaux est l'hyposulfite de soude, en solution concentrée, surtout quand elle est chauffée légèrement. Cette dissolution se trouble un peu, en abandonnant du soufre, par une ébullition prolongée. Il se forme probablement un hyposulfite double (Diehl, *Répert. de chim. pure*, 1860, p. 312).

Quand on chauffe le gypse, il commence à perdre son eau à une température voisine de 100°; puis il se déshydrate complètement vers 170°, et devient pulvérulent et farineux. Au contact de l'eau, le sulfate de chaux ainsi déshydraté se combine avec les deux équivalents d'eau qui lui ont été enlevés et reprend sa dureté primitive. La rapidité avec laquelle se fait cette combinaison est en rapport avec la température à laquelle le gypse a été soumis; si le gypse a été cuit à plus de 200°, il n'absorbe de l'eau qu'avec beaucoup de difficulté et de lenteur; au delà de 400°, il se comporte comme l'anhydrite, dont on ne peut obtenir un plâtre susceptible de se gâcher et de faire prise avec l'eau. A une température supérieure, on arrive à fritter, puis à fondre le sulfate de chaux, et même à le décomposer.

Le sulfate de chaux se transforme en sulfure de calcium sous l'influence de matières organiques en décomposition. Ce sulfure, se décomposant ensuite par l'action de l'acide carbonique, donne naissance à un dégagement d'acide sulfhydrique. On peut expliquer ainsi la présence de ce gaz dans certaines eaux qui contenaient originairement du sulfate de chaux.

Une réaction semblable peut s'opérer dans le sol de certaines villes, telles que Paris, où il se trouve une grande quantité de sulfate de chaux. Quelquefois mêm le soufre est mis en liberté.

État naturel. — Le gypse existe dans presque toutes les formations géologiques et fréquemment en masses considérables. On le trouve principalement en couches puissantes dans les terrains tertiaires, et en amas lenticulaires dans les marnes irisées. En veinules ou en cristaux isolés, il se présente dans tous les terrains, dans certains filons, dans les couches de houille et de lignite, dans certains dépôts de minerais de fer.

A l'état naturel, le gypse est en cristaux parfaitement nets ou en masses lamellaires, fibreuses, saccharoïdes, compactes.

Le gypse lamellaire présente, comme les cristaux, trois clivages distincts, dont l'un, beaucoup plus facile que les deux autres, permet de diviser aisément le minéral en lamelles très minces.

Le sulfate de chaux fibreux est en plaques minces à fibres droites, larges, avec une légère indication de clivage dans le sens de leur largeur. Il a un éclat nacré et soyeux; il est blanc laiteux et translucide.

Le sulfate de chaux saccharoïde, connu dans les arts sous le nom d'*albâtre*, est grenu comme le marbre statuaire, et lui serait identique sans sa forte translucidité qui lui donne un aspect particulier. Sa couleur habituelle est le blanc de neige; cependant quelques variétés sont légèrement grisâtres, jaunâtres ou rougeâtres. Comme il est très tendre, on le taille aisément avec un instrument coupant, sans le secours du ciseau, et on en fait divers objets d'ornement. Il ne faut pas confondre cet albâtre gypseux avec l'*albâtre calcaire*, qui n'est autre chose que du carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux compact a une cassure esquilleuse et une teinte blanc jaunâtre un peu sale.

Le *sulfate de chaux calcarifère* est une cinquième variété qui forme une espèce de passage entre la chaux sulfatée cristallisée et la chaux sulfatée saccharoïde; elle se compose de petits cristaux agglomérés de la variété trapézienne, dont la cassure paraît grenue à la simple vue. Sa couleur ordinaire est le blanc jaunâtre, et elle renferme généralement de l'argile et du carbonate de chaux.

Usages. — Le plâtre est employé dans les constructions comme ciment; il présente l'avantage de se solidifier en quelques minutes. On s'en sert aussi pour le moulage.

On donne de la dureté au plâtre en le gâchant avec une eau chargée de gomme ou de gélatine (*stuc*), en le plongeant dans de l'eau contenant 10 pour 100 d'alun (*plâtre aluné*), ou en le *silicatisant*.

L'agriculture fait aussi un grand usage du plâtre pour faciliter le développement de certaines plantes et particulièrement des légumineuses.

Enfin on a proposé d'utiliser le gypse pour la fabrication de l'acide sulfurique.

BISULFATE DE CHAUX. $(SO^3)^2.CaO.HO$.

Quand on traite le sulfate de chaux par l'acide sulfurique à une température de 80 à 100°, il se transforme en une masse grenue dont une portion est dissoute dans l'acide et s'en sépare en grande partie par le refroidissement en petits cristaux granuleux qui, vus au microscope, ont l'apparence de prismes courts, incolores et transparents et ont pour formule $(SO^3)^2.CaO.HO$.

Ce sel se décompose à l'air; la moitié de son acide sulfurique, attirant l'humidité, se sépare, et il reste une poudre fine de sulfate neutre. L'eau le décompose instantanément et de la même manière (Berzélius).

SULFATES DE CHAUX ET DE POTASSE.

Quand on mélange une poudre fine de sulfate de chaux (gypse, anhydrite ou plâtre fortement calciné) avec une dissolution concentrée et froide de sulfate de potasse, les deux sels se combinent presque immédiatement. On obtient de belles paillettes blanches, nacrées, formées elle-mêmes par des groupes d'aiguilles fines, transparentes et qui rayonnent d'un même point. Ces cristaux ont pour formule $3SO^3.2CaO.KO.3HO$ ou $2(SO^3.CaO).(SO^3.KO).3HO$; ils sont décomposés par l'eau, même froide, qui enlève peu à peu tout le sulfate de potasse.

Si on ajoute un peu d'acide sulfurique au mélange des deux sulfates et qu'on fasse bouillir la liqueur, le sulfate de chaux se rassemble au fond du vase, sous la forme d'une poudre blanche qui, après vingt-quatre ou quarante-huit heures de repos, est tranformée tout entière en cristaux bien nets dont la formule est $2SO^3.CaO.KO.HO$ ou $(SO^3.CaO).(SO^3.KO).HO$. Ces cristaux perdent leur éclat par la chaleur en devenant anhydres; ils sont, comme les précédents, décomposés par l'eau (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXIV, p. 86).

SULFATES DE CHAUX ET DE SOUDE.

Le sulfate double de chaux et de soude, ou *glaubérite* $(SO^3.CaO).(SO^3.NaO)$, est une espèce minérale cristallisée, dont la forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique qui se trouve quelquefois disséminé dans le sel gemme, notamment à Villa-Rubia (Espagne), à Vic, etc.

On reproduit artificiellement la glaubérite, d'après Berthier, en délayant du sulfate de chaux anhydre dans une dissolution de sulfate de soude.

Si on fait digérer à 80° 1 partie de sulfate de chaux précipité avec 50 parties de sulfate de soude cristallisé et 25 parties d'eau, on obtient une bouillie épaisse formée d'aiguilles qui ont pour composition $SO^3\ CaO.(SO^3.NaO)^2.2HO$, et qui, sous l'influence d'une forte chaleur, se transforment peu à peu en cris-

taux microscopiques, d'apparence rhomboédrique, de glaubérite. On reproduit également ces derniers cristaux en employant le double d'eau dans le mélange précédent, et élevant la température jusqu'à celle de l'ébullition (Fritzsche, *Bulletin de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. XVI, p. 123).

SULFATE DE CHAUX ET DE RUBIDIUM.

La réaction est exactement la même entre le sulfate de chaux et le sulfate de rubidium qu'entre ce premier sel et le sulfate de potasse; la liqueur se prend en masse, par suite de la formation d'un sel double en aiguilles transparentes groupées en étoiles et fusibles au rouge, qui ont pour formule $3SO^3.2CaO.RbO.3HO$ ou $2(SO^3.CaO).(SO^3.RbO).3HO$ (Ditte, *loc. cit.*).

SULFATE DE CHAUX ET D'AMMONIAQUE.

La combinaison du sulfate de chaux avec le sulfate d'ammoniaque, pris en dissolution très concentrée, n'a lieu qu'au bout de plusieurs jours. Il se forme de longues aiguilles très brillantes, isolées les unes des autres, que l'eau froide décompose immédiatement en enlevant le sel ammoniacal, et qui, pour cette raison, sont difficiles à purifier de leur eau mère. La formule de ce sel double est $2SO^3.CaO.AzH^4O.HO$ ou $(SO^3.CaO).(SO^3.AzH^4O).HO$, analogue à celle de l'un des sels doubles donnés par le sulfate de potasse (Ditte, *loc. cit.*).

HYPOSULFATE DE CHAUX.

L'*hyposulfate*, ou *dithionate de chaux*, se prépare comme le sel correspondant de baryte. Il forme des cristaux transparents, $S^2O^5.CaO.4HO$, très solubles dans l'eau, car ils n'exigent pour se dissoudre que 2,46 parties d'eau à 19° et 0,8 partie à 100°.

SULFITE DE CHAUX.

Propriétés. — Le *sulfite de chaux* est incolore, soluble dans 800 parties d'eau froide, beaucoup plus soluble en présence d'un excès d'acide sulfureux, d'où il se sépare en aiguilles hexagonales, $SO^2.CaO.2HO$. Il s'effleurit à l'air et se transforme rapidement en sulfate; soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en sulfate et sulfure.

Préparation. — On le prépare comme le sulfate de soude, en faisant agir le gaz acide sulfureux sur la chaux hydratée ou le carbonate de chaux. Nous avons vu plus haut (p. 68) qu'il peut se former spontanément dans les résidus de la fabrication de la soude artificielle.

HYPOSULFITE DE CHAUX. $S^2O^2.CaO.6HO$.

PROPRIÉTÉS. — L'hyposulfite de chaux cristallise facilement en prismes hexaèdres incolores. Il s'effleurit à 40 degrés et se dissout dans son poids environ d'eau froide.

Ce sel n'est pas aussi stable que le sel de soude correspondant. Sous l'influence de circonstances qui ne sont pas encore exactement déterminées, il éprouve parfois même en vase clos une décomposition et se transforme en une bouillie jaunâtre de soufre et de sulfite de chaux ($S^2O^2.CaO{=}SO^2.CaO{+}S$). Sous l'action de l'air, ce dernier sel se change lui-même en sulfate de chaux.

Une dissolution concentrée d'hyposulfite de chaux éprouve une décomposition du même genre quand on la chauffe à 60 degrés. Aussi, quand on veut obtenir le sel cristallisé, faut-il concentrer sa dissolution au-dessous de cette température.

PRÉPARATION. — On prépare l'hyposulfite de chaux en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans du sulfure de calcium, que l'on obtient en calcinant du gypse avec du charbon et que l'on maintient en ébullition dans un grand excès d'eau, ou que l'on se procure en faisant bouillir de la chaux et du soufre avec de l'eau.

Procédé Kopp. — L'hyposulfite de chaux est employé pour la préparation en grand du vermillon d'antimoine. On le produit industriellement, d'après M. Kopp, en faisant bouillir pendant un certain temps, dans une chaudière en fonte, des résidus de soude frais, mélangés avec 10 à 15 pour 100 de soufre pulvérisé pour transformer le sulfure de calcium des résidus en polysulfure, introduisant le tout, après refroidissement, dans des cuves munies d'agitateurs et saturant par l'acide sulfureux jusqu'à ce qu'il se produise une réaction faiblement acide.

La figure 6 représente une section verticale de l'appareil dans lequel cette opération est exécutée. A et B, cuves disposées par étages et communiquant à la partie supérieure par le tuyau *c; d,* tube par lequel on fait arriver l'acide sulfureux; *e,* cloison de métal forçant le gaz à descendre pour se trouver au contact de la dissolution et de la pluie liquide produite par le mouvement de rotation de la zone à palettes *f; g,* nouvelle cloison destinée à contrarier le gaz et à le faire redescendre avant qu'il s'échappe; *h,* cloison placée dans la seconde cuve B remplissant les mêmes fonctions que *e; i,* roue à palettes identiques à *f; j,* seconde cloison semblable à *g; k,* tuyau de dégorgement des gaz non absorbés; *l,* entonnoir de tôle, percé de trous, pour déterminer l'appel du gaz dans le tuyau *k*; *m,* robinet par lequel on fait écouler le liquide de la cuve B, afin de l'essayer; *n,* robinet qui permet de faire passer le liquide de la cuve B dans la cuve A, quand cette dernière est vide; *p,* troisième robinet servant à soutirer le liquide de la cuve A; *q,* orifice destiné à renouveler directement le liquide de la cuve A, quand on ne juge pas à propos d'y faire passer celui de la cuve B; *r,*

orifice par lequel on introduit de nouveau dans la cuve B du liquide pour remplacer celui qu'on a fait passer dans la cuve A.

La liqueur retirée des cuves est additionnée d'une petite quantité de résidu de soude qui lui redonne une réaction neutre; on la laisse ensuite se clarifier par le repos, on décante et on concentre jusqu'au point de cristallisation.

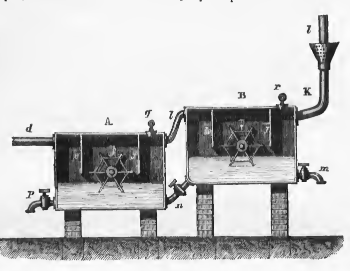


Fig. 6.

Pour éviter la décomposition du sel, il est indispensable de veiller à ce que la température s'abaisse à mesure que le degré de concentration s'élève et à ce qu'elle n'atteigne jamais, en tout cas, 60 degrés. On a proposé, dans ce but, de faire l'évaporation dans le vide.

Les cristaux ainsi obtenus, ne sont pas suffisamment purs; on les redissout dans une quantité d'eau telle que la densité de la solution soit de 1,45, et on laisse cristalliser de nouveau.

Procédé Jullien. — On sait que les résidus de soude s'effleurissent sous l'action de l'humidité de l'air. On facilite cette action en disposant les résidus en couches minces, que l'on retourne fréquemment. On soumet ensuite la masse à un lessivage et on traite la lessive par l'acide sulfureux. Il se produit du soufre qui se précipite et de l'hyposulfite de chaux qui reste en dissolution. Le liquide clarifié, puis concentré, donne des cristaux d'hyposulfite de chaux.

Procédé Townsend et Walker. — On peut arriver au même résultat sans acide sulfureux. Les résidus de soude sont soumis à des retournements et à des arrosages fréquents; le sulfure de calcium se transforme d'abord en polysulfure, puis en sulfite et hyposulfite de chaux, que l'on enlève par un lessivage de la masse. Si cette lessive contient encore une trop grande quantité de polysulfure de calcium, on la fait passer en pluie dans une tour à coke, où elle circule en sens inverse d'un courant d'air, destiné à rendre l'oxydation plus com

plète. Par l'évaporation on l'amène à une densité de 1,25, on la laisse se clarifier par le repos, puis on la décompose par le sulfate de soude ; on obtient ainsi de l'hyposulfite de soude et un précipité de sulfate de chaux qui entraîne des quantités notables d'hyposulfite et de sulfite de chaux. Ce précipité, lessivé de manière à conserver encore 2 à 3 parties d'hyposulfite, constitue ce qu'on appelle l'*antichlore précipité* et est destiné à la fabrication du papier, où il est utilisé à la fois comme antichlore et comme gypse.

TRITHIONATE DE CHAUX. $S^3O^5.CaO$.

Le *trithionate de chaux*, ou *hyposulfate monosulfuré*, s'obtient par l'évaporation dans le vide d'une liqueur résultant de la digestion, à 60 degrés en vase clos pendant quelques jours, d'une dissolution concentrée d'hyposulfate de chaux avec du soufre en poudre fine. Il se présente en masse cristalline déliquescente (Baumann).

SÉLÉNIATE DE CHAUX. $SeO^3.CaO.2HO$.

Le *séléniate de chaux* présente avec le sulfate de chaux hydraté une telle analogie, qu'il est difficile de distinguer immédiatement ces deux sels, qui sont isomorphes, ont la même solubilité dans l'eau, perdent et reprennent leur eau de cristallisation dans les mêmes conditions.

SÉLÉNITES DE CHAUX.

Le *sélénite neutre de chaux*, $SeO^2.CaO$, est un sel cristallin, doux au toucher, peu soluble dans l'eau. Il fond au rouge en attaquant fortement le verre ; il se produit en même temps un gonflement, par suite duquel la masse du verre se remplit de bulles qui s'élargissent peu à peu et perforent le verre, de sorte que le sel fondu s'écoule par les ouvertures.

Le *bisélénite de chaux*, $(SeO^2)^2.CaO$, cristallise en prismes, inaltérables à l'air, qui perdent leur excès d'acide par la calcination ou par l'action de l'ammoniaque.

TELLURATE DE CHAUX. $TeO^3.CaO$.

Le *tellurate de chaux* se présente sous la forme de flocons blancs, solubles dans l'eau bouillante.

TELLURITES DE CHAUX.

On connaît trois combinaisons d'acide tellureux et de chaux :

1° Le *tellurite neutre*, $TeO^2.CaO$, soluble dans l'eau, infusible à la température de fusion de l'argent ;

2° Le *bitellurite*, $(TeO^2)^2 . CaO$, qui est fusible au rouge blanc et se prend par le refroidissement en écailles nacrées ;

3° Le *quadritellurite*, $(TeO^2)^4 . CaO$, encore plus fusible que le précédent.

CARBONATE DE CHAUX. $CO^2 . CaO$.

CO^2	22,00	44,00
CaO	28,00	56.00
	50,00	100,00

Couleur, densité, dureté. — Le carbonate de chaux pur est parfaitement blanc ; mais il suffit de quelques traces de matières étrangères, telles que des substances organiques ou des oxydes métalliques, pour le colorer. Sa densité est très variable : elle est de 2,72 pour le spath d'Islande, et de 2,94 pour l'aragonite ; elle peut même atteindre des chiffres plus élevés pour les variétés impures. Il en est de même de la dureté, qui paraît dépendre du mode de formation du carbonate de chaux : ainsi le marbre raie la pierre à chaux, qui raie elle-même la craie.

Solubilité dans l'eau. — Le carbonate de chaux n'est pas entièrement insoluble dans l'eau pure, qui peut en dissoudre, à 0°, deux à trois cent-millièmes et à 100°, dix à onze cent-millièmes. La proportion de sel dissous varie suivant les conditions dans lesquelles on opère ; elle est plus élevée quand, au lieu de faire agir directement l'eau sur du carbonate finement pulvérisé, on fait bouillir une dissolution de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique, jusqu'à ce que ce gaz ait entièrement disparu ; elle est alors de 0gr,036 par litre. La présence des sels ammoniacaux favorise beaucoup cette dissolution.

L'eau saturée d'acide carbonique à 0° dissout 0,00070 de son poids de carbonate de chaux, et 0,00088 à 10°, c'est-à-dire une proportion beaucoup plus élevée que l'eau pure. Quelques chimistes admettent qu'au lieu d'être simplement dissous, ce sel est en réalité à l'état de bicarbonate de chaux ; le fait que l'eau chargée de carbonate de chaux retient l'acide carbonique bien plus facilement que l'eau pure donne une grande force à cette opinion.

La facilité avec laquelle le carbonate de chaux se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique et le peu de stabilité de cette dissolution, à la température et sous la pression ordinaires, expliquent un grand nombre de phénomènes naturels :

1° Quand une eau naturelle, tenant en dissolution de l'acide carbonique, passe sur des calcaires, elle dissout du carbonate de chaux ; en filtrant à travers les fentes des roches, elle arrive jusqu'au jour, où elle s'évapore et laisse déposer les matières dissoutes. C'est ainsi que se forment les ***stalactites*** à la voûte et les ***stalagmites*** sur le sol de certaines grottes naturelles.

2° Plusieurs sources minérales, riches en acide carbonique, abandonnent à l'air une partie de ce gaz et déposent des masses à structure fibreuse ou des grains isolés de carbonate de chaux, ou ***pisolites***. Elles peuvent quelquefois

incruster les objets qu'on y plonge, en les recouvrant complètement d'un dépôt calcaire ; on donne aux objets ainsi transformés le nom de *pétrifications*. Telles sont les sources de Saint-Allyre, près de Clermont-Ferrand, et de San-Filippo en Toscane.

3° La même origine peut être attribuée aux tufs calcaires, connus sous le nom de *travertins*, qui constituent de grands dépôts en Italie et dont la formation se continue de nos jours.

4° La dissolution du carbonate de chaux à la faveur de l'acide carbonique modifie constamment la composition et les propriétés physiques des terrains agricoles ; par elle l'eau devient potable ou impropre aux usages domestiques et industriels.

Les dépôts calcaires, qui obstruent souvent les dépôts de conduite des eaux, et les incrustations des chaudières à vapeur, sont produits par des eaux chargées d'acide carbonique.

Les conditions dans lesquelles s'opère le départ de l'acide carbonique, pour donner naissance à ces phénomènes, sont loin d'être constantes. Le dégagement du gaz n'a lieu, à froid, que jusqu'à une certaine limite, variable avec la température ; au-dessous de cette limite, l'exposition de l'eau à l'air est susceptible d'accroître les proportions relatives d'acide carbonique et de carbonate de chaux. Ainsi on connaît certaines sources qui, malgré les doses notables de calcaire qu'elles renferment, ne donnent lieu à aucune incrustation ; telles sont celles qui, à la température ordinaire, tiennent en dissolution 0,81 de ce sel par litre (Bineau, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. II).

D'après les recherches de M. Schlœsing (*Compt. rend. de l'Ac. des sc.*, t. LXXV, p. 70) la quantité de carbonate de chaux dissous par l'eau pure, mise en présence d'une atmosphère chargée d'acide carbonique, est donnée par la loi suivante :

Les valeurs de la tension de l'acide carbonique comprises entre 1/2 millième et l'unité et celles du bicarbonate correspondant forment deux progressions géométriques de raisons différentes ; la raison de la première excède la raison de la seconde.

Ainsi, à la température de 15 à 16°, un litre d'eau pure dissout :

Tension de l'acide carbonique.	Carbonate neutre correspondant au bicarbonate.
	milligr.
0,000504	61,2
0,01387	214,8
0,1422	518,6
0,5533	867,5
0,9841	1078,8

Décomposition par la chaleur. — Le carbonate de chaux, chauffé au rouge sombre, se décompose complètement ; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de la chaux. Mais il n'en est plus de même si le carbonate de chaux est porté au rouge dans un espace clos où l'acide carbonique est forcé de s'accumuler.

Hall a montré que, si l'on calcine de la craie dans un canon de fusil hermét-

quement fermé, cette substance entre en fusion et se transforme, après un refroidissement lent, en un corps grenu, ressemblant à du marbre. Cette expérience est du plus haut intérêt pour les géologues, car elle permet d'expliquer la présence du carbonate de chaux cristallisé dans les terrains d'origine ignée. On a cherché à l'appliquer à la fabrication artificielle du marbre, en fondant en vase clos de la craie pure ou mêlée à des oxydes métalliques colorants; mais cette entreprise n'a pas donné de résultats satisfaisants.

On peut se rendre compte de la marche de la décomposition du carbonate de chaux, suivant la température, en mettant le vase clos en communication avec un manomètre. On observe ainsi qu'à 350°, la décomposition est nulle; qu'à 440°, l'altération commence à se produire; qu'à 860°, la tension atteint 85 millimètres et qu'à 1040°, cette tension s'élève à 520 millimètres. Le carbonate de chaux, chauffé dans un espace restreint, ne se décompose donc que partiellement; pour une température déterminée, le dégagement d'acide carbonique s'arrête quand la tension du gaz est arrivée à une valeur constante, pourvu toutefois que le carbonate soit en quantité suffisante pour qu'il en reste un grand excès quand cette tension limite est atteinte. Si on laisse la température s'abaisser, la chaux reprend une partie de l'acide carbonique dans une proportion telle que a tension du gaz restant soit celle qui correspond aux nouvelles conditions de température.

La vapeur d'eau facilite beaucoup le dédoublement du carbonate de chaux; elle le rend possible au rouge sombre, température à laquelle cette substance sèche ne se décompose pas. On tire parti de cette propriété dans la fabrication de la chaux.

Différents gaz, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, exercent aussi de l'influence sur la décomposition du carbonate de chaux.

D'après Struve (*Zeitschr. anal. Chim.*, 1872, 22), la calcination prolongée au rouge sombre du carbonate de chaux donne un peu de bioxyde de calcium; à une température plus élevée, ce bioxyde se détruit.

Propriétés chimiques. — Le carbonate de chaux est décomposé très rapidement par tous les acides; la vivacité de l'effervescence que produisent les acides azotique et chlorhydrique étendus permet même jusqu'à un certain point de le distinguer des autres carbonates.

Le sulfate d'ammoniaque décompose au rouge le carbonate de chaux pour former du sulfate de chaux, tandis que le sel ammoniacal disparaît complètement.

Ce sel a une faible réaction alcaline; il ne brunit pas à la vérité le papier de curcuma, mais il ramène au bleu le papier de tournesol rougi et bien lavé (Skey, *Chem. News*, 25, 147).

Usages. — Le carbonate de chaux a de nombreux usages. On en fait des matériaux de construction; on s'en sert dans l'industrie, sous le nom de *castine*, pour le traitement des minerais de fer, de plomb, de cuivre; sous le nom de *pierre à chaux*, pour la fabrication de chaux de diverses natures, destinées à la confection des mortiers ou au chaulage des terres. Dans l'agriculture, on emploie directement aussi des calcaires plus ou moins argileux, ou *marnes*, pour

l'amendement des terres. Le carbonate de chaux pur est utilisé dans les laboratoires, principalement pour précipiter les bases faibles, telles que le peroxyde de fer et l'alumine, ou pour rendre attaquables par les acides des silicates qui résistent à leur action directe.

ÉTAT NATUREL.—Il est peu de corps qui se présentent dans la nature avec autant d'abondance et sous des aspects aussi divers que le carbonate de chaux. Toutefois ses nombreuses variétés peuvent, d'après leur texture, se classer en cinq grandes divisions :

1° Le *carbonate de chaux cristallisé.* — Le carbonate de chaux cristallise de la manière la plus nette dans deux systèmes différents ; c'est le premier exemple de dimorphisme qui ait été constaté. Il constitue ainsi deux espèces minérales bien différentes : le *spath calcaire* ou *calcite* et l'*aragonite.*

2° Le *carbonate de chaux fibreux.*—Cette variété comprend les stalactites et stalagmites, l'albâtre antique, les incrustations calcaires de certaines sources.

3° Le *carbonate de chaux saccharoïde*, dont le type est le marbre statuaire.

4° Le *carbonate de chaux compact,* qui forme des couches puissantes dans presque tous les étages géologiques, à l'état de marbre, de calcaire oolithique, de travertin, etc.

5° Le *carbonate de chaux terreux,* variété à laquelle appartiennent la craie, le calcaire grossier, la marne, etc., qui constituent également des dépôts considérables à différents niveaux.

Le calcaire est aussi très répandu dans les règnes animal et végétal. Il compose presque entièrement le corail, le test des mollusques, les coquilles des œufs d'oiseaux, la carapace des crustacés ; les os de l'homme et des animaux en contiennent près de 10 pour 100. Il existe dans tous les végétaux et il se montre quelquefois en concrétions remplissant un tissu spécial, notamment dans les feuilles du mûrier, du houblon, etc. Dans ces diverses circonstances le carbonate de chaux est assez fréquemment cristallisé, quelquefois même il y a association des deux formes cristallines. Ainsi certaines coquilles offrent une couche extérieure de spath calcaire et une couche intérieure nacrée d'aragonite ; il en est de même des œufs vivants d'autruche et des œufs fossiles de casoar, d'après M. Descloizeaux.

Nous allons passer en revue les principales variétés de calcaire.

Spath calcaire. — Le spath calcaire cristallisé affecte des formes cristallines extrêmement variées, dont M. de Bournon a décrit plus de huit cents. Il est caractérisé par un clivage triple, également facile dans tous les sens, qui conduit à un rhomboèdre dont l'angle est de 105° 5'.

Le spath d'Islande, complètement hyalin, constitue la variété la plus pure ; on s'en sert pour la fabrication des appareils de polarisation ; mais le plus ordinairement le spath calcaire est translucide et d'un blanc laiteux. Sa densité est de 2,72 ; il possède la double réfraction à un haut degré et prend par le frottement l'électricité résineuse. La chaux peut quelquefois être remplacée par des substances isomorphes, comme le montrent les analyses suivantes :

	a	b	c	d	e	f	g
Acide carbonique.......	43,70	43,56	43,52	44,41	43,92	43,81	43,05
Chaux................	56,15	55,98	55,30	51,38	53,79	50,75	50,26
Magnésie..............	»	»	0,13	4,21	0,18	0,85	»
Protoxyde de fer........	0,15	0,36	»	»	2,19	0,52	5,11
Protoxyde de manganèse.					0,50	»	0,42
Oxyde de zinc..........	»	»	»	»	»	4,07	0,65
Silice.................	»	»	»	»	»	»	0,18
Eau...................	»	0,10	1,07	»	»	»	»
	100,00	100,00	100,02	100,00	100,58	100,00	99,67

a. Spath d'Islande, analysé par Stromeyer; *b*. d'Andreasberg, par Stromeyer; *c*. de Brilon (Westphalie), par Schnabel; *d*. du Mexique, par Beudant; *e*. de Münden (Hesse), par Ahrend; *f*. des mines de calamine d'Olkucz (Pologne), par Gibbs; *g*. des mines de zinc de la Vieille-Montagne, par Monheim.

La chaux carbonatée se présente assez fréquemment en masses *lamelleuses* ou *lamellaires*, dans lesquelles les clivages ne sont pas continus et qui sont le résultat d'une cristallisation confuse, mais assez distincte pour qu'on puisse en extraire des solides de clivage. Ces masses sont pures et presque toujours d'un blanc laiteux ou légèrement colorées en jaune, rougeâtre ou verdâtre. Dans quelques cas la chaux carbonatée contient des oxydes de fer et de manganèse, et quelquefois de zinc, auxquels on doit attribuer cette coloration; tels sont le spath feuilleté ou *schieferspath*, de Schwartzemberg (Saxe), analysé par Stromeyer (*a*); la chaux carbonatée lamelleuse de Moutiers, analysée par Berthier (*b*); la *spartaïte* de Sparta (New-Jersey), par Jenzsch (*c*):

	a	b	c
Acide carbonique..................	41,66	42,76	40,77
Chaux..........................	55,00	35,58	48,75
Magnésie.........................	»	5,51	0,92
Protoxyde de fer..................	»	10,74	0,38
Protoxyde de manganèse...........	2,70	4,01	6,83
Oxyde de zinc....................	»	»	0,38
Argile...........................	»	1,40	0,32 HO
	99,36	100,00	98,35

La chaux carbonatée cristallisée tapisse des géodes dans des terrains calcaires, remplit des filons dans les mêmes terrains, ou constitue la gangue d'un grand nombre de minerais métalliques.

La *madréporite* est un carbonate de chaux à cassure lamelleuse courbe, d'un gris très foncé et quelquefois d'un noir analogue à celui de la houille, contenant jusqu'à 8 pour 100 de carbone dans certains échantillons. Elle doit son nom à sa structure bacillaire qui la fait ressembler à des madrépores pétrifiés. On la trouve surtout à Salzbourg, Kongsberg, Andreasberg.

L'*argentine* est une variété silicifère, assez analogue au talc par son éclat argentin et soyeux, qui accompagne la galène dans le Massachussets, ou le minerai de fer dans le New-Hampshire.

On a trouvé dans des mines de plomb, en Écosse, une variété de chaux car-

bonatée lamelleuse, remarquable par la quantité de plomb qu'elle contient et à laquelle on a donné le nom de *plumbo-calcite:*

	a	b
Carbonate de chaux.	97,61	92,20
Carbonate de plomb.........	2,34	7,80
Perte au feu......	0,05	»
	100,00	100,00

a. Plumbo-calcite de Leadhills, analysé par M. Delesse; *b*. de Wanlockhead, par Johnston.

Le *néotype* est un calcaire bacillaire, clivable en rhomboèdres, qui accompagne la withérite du Cumberland; il renferme, d'après Plattner, une petite quantité de carbonate de baryte et de manganèse.

Le *strontianocalcite*, qui accompagne le soufre et la célestine de Girgenti (Sicile), est un carbonate de chaux et de strontiane en masses cristallines.

Aragonite.—L'aragonite, qui a exactement la même composition chimique que le spath calcaire, cristallise en prismes droits rhomboïdaux de 116°16′, appartenant au quatrième système cristallin. Elle contient souvent du carbonate de strontiane, et l'on a longtemps attribué à ce dernier corps la différence de cristallisation entre l'aragonite et le spath d'Islande; mais c'est une opinion qui a été abandonnée dès qu'on a reconnu que la strontiane n'est pas un élément nécessaire du minéral.

L'aragonite se présente en cristaux ou en masses fibreuses, dont la couleur est blanc laiteux, blanc jaunâtre ou grisâtre, plus rarement bleu clair. Sa dureté est un peu supérieure à celle du spath calcaire; il en est de même de sa densité, qui atteint 2,94.

Outre la strontiane, ce minéral peut contenir des oxydes métalliques, qui lui donnent sa coloration.

	a	b	c	d	e	f
Carbonate de chaux............	95,68	95,30	99,13	98,62	89,43	95,94
Carbonate de strontiane.........	4,02	4,10	0,72	0,99	6,68	»
Carbonate de plomb...........	»	»	»	»	»	3,89
Carbonate de cuivre...........	»	»	»	»	1,21	»
Oxyde de fer..................	»	»	»	0,11	0,82	»
Eau..........................	0,30	0,60	0,15	0,17	1,36	0,14
	100,00	100,00	100,00	99,89	99,50	99,97

a. Aragonite prismatique de Molina (Aragon), analysée par Stromeyer; *b*. bacillaire de Bastennes, près Dax, par Stromeyer; *c*. bacillaire de Leogang (Salzbourg), par Stromeyer; *d*. de Herrngrund, en Hongrie, par Nendtwich; *e*. d'un vert clair, ou *nossotite*, de Gerfalco (Toscane), par de Lucca; *f*. cristallisée, fibreuse, de Tarnovitz (*tarnowitzite*), par Böttger.

Quelquefois l'aragonite renferme un peu de phosphate et de fluorure :

	g	h
Carbonate de chaux................	97,00	96,47
Carbonate de strontiane............	0,32	0,30
Fluorure de calcium...............	0,69	0,99
Protoxyde de fer..................	0,59	0,43
Phosphate de chaux................		0,06
Phosphate d'alumine...............		0,10
Oxyde d'étain.....................	»	0,06
Eau...............................	1,40	1,59
	100,00	100,00

g. Aragonite en concrétions fibreuses, *sprudelstein*, déposée par les sources minérales de Carlsbad, analysée par Berzelius; *h*. croûtes minces d'aragonite à l'extérieur des chaudières d'évaporation en étain de Carlsbad, par Berzélius.

L'aragonite fibreuse est tantôt en fibres grossières, tantôt en fibres déliées. Dans le premier cas, elle constitue des masses bacillaires droites ou rayonnées, à cassure vitreuse. Quand les fibres sont déliées, elle forme quelquefois des aiguilles isolées très brillantes, qu'on désigne sous le nom d'*aragonite aciculaire*. Dans quelques localités et notamment dans les mines de fer d'Artzberg (Styrie), on trouve des échantillons d'aragonite fibreuse en rameaux contournés, imitant assez exactement les branches rameuses de certains coraux, que l'on connaît dans les collections sous le nom de *flos ferri* ou *aragonite coralloïde;* cette variété ne contient pas de strontiane, mais son association à l'aragonite n'en est pas moins certaine.

L'aragonite ne forme jamais de grandes masses comme le calcaire. On la trouve principalement dans les argiles ferrugineuses qui accompagnent le gypse, dans les roches basaltiques ou trappéennes, dans un petit nombre de filons métallifères. Quand elle est cristallisée, on la distingue assez bien du carbonate de chaux ordinaire; mais la distinction est plus difficile quand la texture est fibreuse ou coralloïde. Le microscope peut, dans ce cas, servir quelquefois à la faire reconnaître; mais son caractère principal est d'éclater quand on la chauffe brusquement à une température un peu élevée et de se transformer en une multitude de petits cristaux qui présentent la forme du spath d'Islande.

Les deux variétés de calcaire cristallisé peuvent se former ensemble dans beaucoup de circonstances, ce qui explique leur association si fréquente dans la nature. Ainsi, d'aprés G. Rose, une dissolution étendue de carbonate de soude, en réagissant lentement sur une dissolution de chlorure de calcium, donne à froid de l'aragonite, tandis que des liqueurs plus concentrées produisent de l'aragonite et du spath calcaire. A 100° les mêmes liqueurs concentrées fournissent de l'aragonite seule; mais si on opère en vase clos, on peut obtenir aussi du calcaire rhomboédrique. Enfin, quand on fait évaporer des gouttes de liqueur plus ou moins concentrées, le calcaire se sépare sous les trois formes, amorphe, prismatique et rhomboédrique.

Carbonate de chaux fibreux. — La texture fibreuse de cette variété dépend de la cristallisation. Quand les fibres sont un peu grossières, on y aperçoit en effet des clivages qui se croisent au sommet de chaque fibre, de sorte qu'on peut les regarder comme des prismes accolés les uns aux autres suivant les faces

verticales. Dans le plus grand nombre de circonstances, les fibres sont déliées, et la matière présente alors un aspect soyeux, nacré ; elle est d'un blanc laiteux ou légèrement colorée en jaune.

Les *stalactites* et *stalagmites* appartiennent à cette variété. Quand elles présentent des zones diversement colorées de jaune et de rouge et qu'elles forment des couches suffisamment étendues, on les exploite sous le nom d'*albâtre calcaire* ou *albâtre antique*, pour en fabriquer des objets d'ornement. Les plus beaux albâtres sont ceux que les anciens exploitaient en Égypte et ceux que l'Algérie fournit depuis un certain nombre d'années (*onyx*).

Les incrustations calcaires de certaines sources minérales (Saint-Allyre, San-Filippo, Carlsbad) et les dépôts des tuyaux de conduite d'eaux ont aussi la texture fibreuse.

Le *corail* est un carbonate de chaux fibreux produit par la sécrétion des animaux désignés sous le nom de *coraux*, et généralement coloré en rouge par des matières organiques. On le trouve dans la Méditerranée près des côtes, et dans quelques parties de l'Océan ; on en fait des bijoux, des colliers, etc. Voici quelle est sa composition, d'après Silliman :

Carbonate de chaux..................	94,807
Acides phosphorique et fluorhydrique...	0,745
Matières organiques..................	4,448
	100,000

Carbonate de chaux saccharoïde. — Le calcaire saccharoïde, qui fournit les marbres statuaires, est un calcaire métamorphique en couches intercalées dans des gneiss, des micaschistes ou des porphyres, et dont la structure cristalline s'est développée au contact des roches ignées qui l'avoisinent. Il est formé de petits cristaux blancs et brillants comme ceux du sucre ; il est rarement coloré et présente quelquefois le passage à la texture lamelleuse comme dans le marbre de Paros. Il a la même composition et la même dureté que les deux variétés précédentes.

Les marbres antiques les plus remarquables par leur beauté étaient tirés de l'île de Paros et du Pentélique, près d'Athènes; celui du mont Hymette avait une teinte un peu grisâtre. Les carrières de Carrare fournissent depuis près de 2000 ans des marbres blancs à grain très fin et très homogène; on les exploite aussi dans les Pyrénées.

Nous citerons parmi les marbres statuaires colorés : le *bleu turquin*, ou *bardiglio*, légèrement coloré par des traces de bitume, exploité à Serravezza, en Toscane ; le *bleu fleuri*, à fond bleu clair parsemé de veines noires, qui se trouve également à Serravezza et dans la vallée de Campan (Hautes-Pyrénées) ; le *jaune antique* de Sienne, qui doit sa couleur jaune, tantôt unie, tantôt traversée de veines violettes, à de l'hydrate de peroxyde de fer ; le *vert de Gênes*, ou *vert de mer*, composé d'un fond de serpentine verte sur lequel courent des veines de calcaire blanc ; le *cipolin*, résultant de l'association d'un calcaire saccharoïde blanc et de schiste talqueux disposés par bandes ondulées, qui se trouve dans la Haute-Égypte, en Corse et dans les Pyrénées.

Carbonate de chaux compact. — Les *marbres compacts*, qui ne présentent aucun indice de cristallisation, sont beaucoup plus nombreux que les précédents; ils sont toujours colorés par du bitume, du charbon ou de l'oxyde de fer. On les trouve en beaucoup de points; en France notamment, on les exploite dans près de quarante départements. Leur gisement général est dans les terrains de transition; cependant, dans les Alpes et dans les Pyrénées, les formations jurassique et crétacée en fournissent également de très beaux, mais avec des caractères pour ainsi dire exceptionnels.

La nomenclature des marbres est tout à fait arbitraire; elle est basée tantôt sur la localité d'origine, tantôt sur des particularités de la texture ou la distribution des couleurs. Voici quels sont les marbres les plus connus: le *noir antique*, dont la couleur est uniformément noire; le *petit granite*, noirâtre avec des parties plus claires, dues à des encrines spathiques; le *Sainte-Anne*, à veines blanches sur fond noir ou gris foncé; le *petit antique*, qui offre un mélange de taches noires et blanches réparties uniformément; tous quatre sont abondants dans le terrain de transition des environs de Mons; le *portor*, à fond noir traversé par des veines d'un jaune doré, exploité dans les environs de Gênes; le *griotte*, dont le fond rouge brun est parsemé de taches rouge clair ou quelquefois de taches blanches appartenant à des *goniatites;* le *sarrancolin*, dans les Pyrénées, d'un rouge foncé mêlé de gris et de jaune, avec des parties transparentes; l'*incarnat*, ou *marbre du Languedoc*, d'un rouge assez clair, mêlé de parties plus claires dues à des polypiers; le *ruiniforme*, ou *marbre de Florence*, calcaire compact argileux avec dessins anguleux d'un brun jaunâtre sur fond gris, qui simulent l'aspect de ruines.

Les *lumachelles* sont des calcaires compacts qui contiennent de nombreuses coquilles à test intact. Elles présentent quelquefois des reflets agréables analogues à ceux de la nacre et sont alors très estimées. On les exploite comme marbres, notamment en Carinthie.

Le *calcaire sublamellaire* n'est cristallin que par parties. Il doit cette texture particulière à une prodigieuse abondance d'*encrines*, transformées en chaux carbonatée lamelleuse.

Le *calcaire oolithique* est composé de petits grains arrondis, accolés les uns aux autres à la manière des œufs de poissons, ou légèrement espacés et réunis par du calcaire compact qui forme la masse de la roche. Dans la cassure on reconnaît que les oolithes sont tantôt compacts ou fibreux du centre à la circonférence, tantôt formés de couches concentriques. Le calcaire oolithique constitue des masses puissantes, principalement dans les terrains jurassiques; il fournit de très beaux matériaux de construction.

Les *pisolites*, beaucoup plus gros que les oolithes, atteignent quelquefois les dimensions d'une noisette. Ils se forment encore de nos jours, dans certaines sources (Tivoli, Carlsbad, Bade, Vichy, etc.) chargées d'acide carbonique, par l'accumulation de couches successives de chaux carbonatée autour de grains de sable qui servent de centre de cristallisation. Le *calcaire pisolithique*, constitué par la réunion de ces globules, se montre comme le calcaire oolithique, mais moins fréquemment, dans les terrains jurassiques.

Le *calcaire tuberculaire* ou *ostéocolle* est également formé par des globules,

mais qui, au lieu d'être sphériques, sont tuberculeux, cylindriques et plus ou moins allongés. Le corps étranger qui a servi de noyau à ces globules paraît être une tige végétale. On trouve principalement ce calcaire dans les terrains oolithiques et tertiaires.

Quand les tubercules sont rudimentaires, incomplets, de forme irrégulière, et se pénètrent entre eux, ils donnent une variété connue sous le nom de *calcaire brocatelle*, qui constitue quelquefois des dépôts très puissants, en Italie et en Espagne.

Le *calcaire compact* proprement dit est en dépôts considérables dans les terrains carbonifère et jurassique; tantôt il est assez pur, tantôt il contient des proportions notables d'argile, de silice, d'oxyde de fer, etc. Le plus homogène est le *calcaire lithographique*, dont la cassure est conchoïdale, et qu'on exploite surtout en Bavière et près de Châteauroux (Indre). Quand le calcaire compact renferme du bitume, on lui donne le nom d'*anthraconite*.

Le *travertin* est un calcaire compact dû à des eaux chargées de chaux carbonatée et d'acide carbonique, et dont la formation se continue de nos jours. Il contient de nombreuses cavités vermiculaires produites par le dégagement de bulles gazeuses; il est souvent accompagné de silice et de matières bitumineuses. C'est une excellente pierre de construction qui appartient à la formation tertiaire.

Le *calcaire hydraulique*, qui sert à la fabrication de la chaux hydraulique et qui se montre à différents niveaux géologiques, notamment dans le lias, est un calcaire argileux dur contenant de 10 à 30 pour 100 d'argile.

Carbonate de chaux terreux. — La *craie* est le type du calcaire terreux à peu près pur; elle est blanche, friable, et s'écrase en tachant les doigts. D'après Ehrenberg, elle est formée, comme la plupart des calcaires terreux, par des débris d'infusoires mêlés à une masse amorphe. Les dépôts de craie sont très abondants; ils constituent la plus grande partie des terrains crétacés. On les exploite pour les constructions, auxquelles ils ne fournissent d'ailleurs que d'assez mauvais matériaux, pour la fabrication de la chaux grasse, pour la préparation du blanc d'Espagne, etc.

Le *calcaire grossier*, qui appartient aux terrains tertiaires, est exploité pour les constructions de Paris. Il a quelquefois la texture compacte. Ce qui le caractérise, c'est qu'il est criblé de cavités produites par de petites coquilles marines qui ont disparu.

L'*agaric minéral* ou *moelle de pierre*, et la *farine fossile*, sont composés exclusivement de carbonate de chaux blanc, doux au toucher, très tendre et très friable. La première substance forme des dépôts dans des fentes de roches calcaires et se trouve en Suisse, où on l'emploie pour blanchir les maisons; la seconde recouvre, dans les environs de Paris, les surfaces des bancs de calcaire grossier. D'après H. Rose, ce minéral serait un mélange de craie amorphe et d'aragonite en baguettes allongées.

La *marne* est un calcaire terreux, intimement mélangé d'au moins 40 à 50 pour 100 d'argile, qui a la propriété de tomber en poussière à l'air, ce qui la rend précieuse en agriculture pour l'amendement des terres.

CARBONATE DE CHAUX HYDRATÉ

Quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau de chaux refroidie à 0° ou à + 2°, le précipité qui se forme, d'abord léger et floconneux, se change bientôt en une poudre lourde et cristalline qui a pour formule $CO^2.CaO.6HO$. Cette combinaison est remarquable par la facilité avec laquelle la chaleur la décompose: à 30°, elle se change rapidement en une pâte demi-fluide, qui n'est plus qu'un mélange de carbonate de chaux et d'eau; à 20°, une décomposition semblable se manifeste, mais moins rapidement; à une température plus basse, le sel s'effleurit peu à peu et finit par perdre son eau de cristallisation. On peut encore préparer cet hydrate par double décomposition, à la température de 0°.

Il se produit un autre carbonate de chaux hydraté, de la formule $CO^2.CaO.5HO$, cristallisé en rhomboèdres très aigus, quand on expose à l'air, à une température de 7 à 8°, une dissolution de chaux dans l'eau sucrée (Pelouze, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LX, p. 429). Le prince de Salm-Horstmar a trouvé cet hydrate dans un tuyau de puits, et Rammelsberg l'a constaté à l'état de dépôt sur des conferves dans un étang (*Deutsch. ch. Ges. Ber.*, 1871, 569).

CARBONATE DE CHAUX BIBASIQUE. $CO^2.2CaO$.

M. Raoult (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, séance du 17 janvier 1881) place dans un petit ballon de verre des fragments de chaux vive d'un centimètre cube environ, puis il chauffe ce ballon jusqu'au point de ramollissement du verre. A ce moment, il éteint le feu et, sans perdre de temps, dirige dans le ballon un courant rapide d'acide carbonique pur et sec. Dans ces conditions, la chaux absorbe le gaz avec une énergie extraordinaire, car en peu d'instants elle devient incandescente; avec 100 grammes de chaux, l'incandescence peut durer un quart d'heure. On est ainsi en présence d'une véritable combustion de la chaux.

Si, dans cette expérience, on opère sur 56 grammes de chaux pure, obtenue à une température peu supérieure à 900°, on trouve, après que l'incandescence a disparu, une augmentation de poids variant de 22 à 23 grammes. Ce résultat a été obtenu constamment, en faisant varier la durée de l'action, le degré de chaleur, la masse et l'état de la chaux. Il faut en conclure que la combustion vive de la chaux dans l'acide carbonique sec, à la pression atmosphérique, donne naissance à un carbonate bibasique, $CO^2.2CaO$.

Ce dernier corps peut absorber de nouvelles quantités d'acide carbonique, mais avec lenteur. C'est au rouge naissant, vers 550°, que l'action se fait le moins difficilement. Il faut alors douze heures pour obtenir un composé renfermant trois équivalents d'acide carbonique pour quatre de chaux. Le carbonate de chaux neutre ne peut donc pas être produit par synthèse directe.

La chaux qui a une fois subi l'action d'une température supérieure à 1100°

n'agit sur l'acide carbonique sec qu'avec une lenteur beaucoup plus grande. La différence d'action n'est pas due à une perméabilité moins grande de la chaux fortement calcinée, car elle se manifeste au même degré lorsque cette substance a été réduite en poudre très fine. La chaux pure qui a été portée au rouge blanc diffère donc, par ses propriétés chimiques, de celle qui n'a été exposée qu'au rouge sombre ; elle se comporte comme si ses molécules étaient condensées et, en quelque sorte, polymérisées.

Le carbonate de chaux bibasique, chauffé à 200 degrés dans la vapeur d'eau, ne s'hydrate pas. Mélangé avec un peu d'eau, il forme une pâte qui durcit en peu d'instants, plus rapidement que le plâtre, peut-être même à l'abri de l'air, même sous l'eau comme les ciments hydrauliques. C'est un véritable ciment, un ciment blanc, que l'industrie songera peut-être à utiliser.

CARBONATE DE CHAUX ET DE SOUDE. $CO^2.CaO.CO^2.NaO.5HO$.

PROPRIÉTÉS. — Le carbonate de chaux et de soude, ou *gay-lussite*, a été trouvé par M. Boussingault, avec le carbonate de soude, près de Mérida, dans l'Amérique du Sud. Il est en cristaux d'apparence irrégulière, dont la forme est un prisme rhomboïdal oblique, qui s'altèrent lentement à l'air. Tant qu'il renferme son eau de cristallisation, il est indécomposable par l'eau ; mais quand il a été légèrement calciné, il se dédouble, sous l'action de l'eau, en carbonate de soude soluble et carbonate de chaux insoluble.

PRÉPARATION. — On reproduit ce sel artificiellement en laissant digérer pendant longtemps du carbonate de chaux récemment précipité avec une solution concentrée de carbonate de soude, ou bien en mélangeant deux solutions concentrées de chlorure de calcium et de carbonate de soude, dans la proportion de un volume de la première pour dix volumes de la seconde ; on obtient ainsi à la longue de la gay-lussite cristallisée, mélangée de carbonate de chaux moins dense, qu'on sépare aisément par lavage (Fritzsche). On peut préparer ce sel double anhydre en fondant un mélange à équivalents égaux des deux sels qui le composent (Berthier).

CARBONATE DE CHAUX ET DE BARYTE. $(CO^2)^2.BaO.\acute{C}aO$.

Le carbonate double de chaux et de baryte est une substance naturelle, que l'on ne trouve que dans un petit nombre de localités (Alston-Moor, dans le Cumberland ; Fallowfield, dans le Northumberland), associée à la barytine ou à la withérite. Ce minéral est dimorphe et cristallise en prisme rhomboïdal droit voisin de 120°, ou en prisme rhomboïdal oblique de 106°54′ ; dans le premier cas, il porte le nom d'***alstonite;*** dans le second, de ***barytocalcite.***

CHLORO-CARBONATE DE CHAUX. $ClCa.(CO^2.CaO)^2.6HO$.

On obtient ce sel double quand on traite par une petite quantité d'eau du

chlorure de calcium cristallisé brut, ou qu'on abandonne à l'air une solution concentrée de chlorure de calcium additionnée d'ammoniaque. Il forme des cristaux que l'eau décompose à la longue.

RHODIZONATE DE CHAUX.

Le rhodizonate de chaux est d'un rouge de sang, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

CROCONATE DE CHAUX. $C^5O^4.CaO$.

Le croconate de chaux cristallise en prismes aplatis, insolubles dans l'eau.

MELLITATE DE CHAUX. $C^4O^3.CaO.2HO$.

Ce sel se précipite sous la forme de flocons blancs très volumineux, qui, desséchés, forment des masses légères, composées d'aiguilles d'un aspect soyeux.

PHOSPHATE DE CHAUX BASIQUE. $PhO^5.(CaO)^3$.

PhO^5.....	72,00	46,15
3CaO.....	84,00	53,85
	156,00	100,00

État naturel. — Le phosphate de chaux basique est une des substances les plus répandues dans la nature. Il forme partie intégrante des os des animaux; il existe dans les cendres de presque toutes les plantes; enfin, depuis qu'on le recherche avec attention, on le trouve dans toutes les formations minérales, soit intimement disséminé dans la masse, soit en rognons ou en couches continues.

Dans la nature minérale, il se présente sous deux aspects, à l'état amorphe ou à l'état cristallisé.

Le phosphate de chaux amorphe, ou *phosphorite*, est le plus commun. Il est rarement pur; presque toujours il est mélangé avec diverses substances étrangères, parmi lesquelles les plus fréquentes sont la silice, l'argile, le carbonate de chaux.

Le phosphate de chaux cristallisé, ou *apatite*, est une combinaison de phosphate tricalcique, de fluorure et de chlorure de calcium, dont la formule peut s'écrire: $3[PhO^5.(CaO)^3] \left\{ \begin{matrix} Fl \\ Cl \end{matrix} \right\} Ca$, et dans laquelle les proportions relatives de chlore et de fluor varient.

La *wagnérite*, dont il sera question plus loin, est un minéral analogue dans lequel le magnésium remplace le calcium et qui a une formule plus simple.

En raison de la grande importance qu'a acquise le phosphate de chaux pour la préparation des engrais, nous décrirons avec détails dans un article spécial les divers gisements de cette précieuse substance.

Propriétés. — Le phosphate de chaux basique préparé dans les laboratoires est blanc, d'un aspect gélatineux. Il est à peu près insoluble dans l'eau, car ce liquide n'en dissout que 3/100 000 lorsqu'il a été calciné, et 8/100 000 quand il est récemment précipité (Vœlcker). La présence de certains sels, tels que les sels ammoniacaux, le chlorure de sodium, l'azotate de soude, l'iodure et le bromure de potassium, etc., augmente cette solubilité.

Presque tous les acides dissolvent le phosphate de chaux. L'acide carbonique lui-même en dissout des proportions appréciables ; propriété importante au point de vue de l'assimilation des phosphates par les plantes.

Préparation. — On prépare le phosphate basique de chaux en précipitant le chlorure de calcium par le phosphate de soude $PhO^5.(NaO)^3$, ou bien en ajoutant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un phosphate alcalin et versant dans le mélange du chlorure de calcium. En faisant évaporer la solution acétique de phosphate de chaux, on obtient le sel cristallisé.

Reproduction artificielle de l'apatite. — L'apatite a été reproduite artificiellement par plusieurs réactions.

M. Daubrée l'a obtenue par l'action du pentachlorure de phosphore sur la chaux ; ainsi que l'ont remarqué Deville et Caron, il se forme en outre, dans cette réaction, d'autres cristaux ayant la composition de la wagnérite calcaire, $PhO^5.(CaO)^3.ClCa$, substance qui n'existe pas dans la nature.

On prépare encore l'apatite en faisant réagir du phosphate alcalin sur du chlorure de calcium (Manross et Briegleb), ou du phosphate de chaux sur du chlorure de sodium (Forchammer).

Plus récemment, l'apatite a été préparée dans le laboratoire à l'aide d'un procédé basé sur la solubilité des phosphates dans les chlorures de métaux dont les oxydes servent de base aux sels sur lesquels on opère, ou dans les chlorures analogues. Ainsi, en prenant du phosphate de chaux des os, en le mélangeant avec du chlorhydrate d'ammoniaque pour transformer en chlorure de calcium le carbonate de chaux dont il est toujours accompagné, et en ajoutant un excès de chlorure et de fluorure de calcium, on obtient, par la fusion au rouge vif, une liqueur qui semble homogène et dans laquelle l'apatite cristallise par le refroidissement de la matière. On doit toujours opérer avec des creusets en charbon de cornue, parce que les phosphates attaquent très fortement les creusets en terre argileuse.

PHOSPHATE NEUTRE DE CHAUX. $PhO^5.(CaO)^2.HO$.

On obtient le phosphate neutre de chaux, ou *phosphate bicalcique*, en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire $PhO^5.(NaO)^2.HO$

dans une dissolution de chlorure de calcium. Il renferme quatre équivalents d'eau. Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau ; il se dissout facilement dans les acides et même dans l'eau contenant de l'acide carbonique.

Quand on fait digérer du carbonate de chaux avec une solution d'acide phosphorique ou de phosphate acide de chaux, il se forme lentement du phosphate bicalcique cristallisé $PhO^5.(CaO)^2.HO.4HO$. Si on opère à 100°, le phosphate est anhydre (Debray, *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, t. LII, p. 447).

État naturel. — Le phosphate neutre de chaux existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales. Il se rencontre fréquemment dans les concrétions et dépôts urinaires et se présente alors en cristaux microscopiques groupés en rosettes.

PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX. $PhO^5.CaO.(HO)^2$.

Propriétés. — Le phosphate acide de chaux est un sel très soluble dans l'eau, qui cristallise en lames nacrées déliquescentes. Quand il a éprouvé la fusion ignée, il présente la propriété curieuse de devenir insoluble dans l'eau par suite de sa transformation en métaphosphate, $PhO^5.CaO$.

Préparation. — On le prépare ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique étendu; il se produit du sulfate de chaux, qui se précipite, et la liqueur filtrée, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Quand on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, le sel obtenu retient toujours du chlorure de calcium. D'après Erlenmeyer (*N. Jahresb. f. Pharm.*, 1857, t. VII, p. 225), la solution, soumise à l'évaporation, donne des croûtes cristallines qui renferment $(PhO^5.CaO.2HO)^7.CaCl + 14HO$. Par l'évaporation au bain-marie, il se sépare d'abord du phosphate $PhO^5.(CaO)^2.HO$, puis le chlorophosphate ci-dessus, et enfin des écailles nacrées brillantes, renfermant également du chlorure de calcium et qui ont pour composition $PhO^5.CaO.2HO.ClCa + 2HO$. Si la température à laquelle ce sel se dépose est de 6° environ, il contient huit équivalents d'eau et cristallise en aiguilles.

En faisant agir à froid l'acide phosphorique sur le phosphate de chaux basique et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, on obtient du phosphate acide $PhO^5.CaO.(HO)^2 + HO$, cristallisé en tables rhomboïdales.

Usages. — Le phosphate acide de chaux sert à la préparation du phosphore ; il suffit de le calciner avec du charbon pour mettre ce métalloïde en liberté. On le prépare dans l'industrie des engrais par l'action des acides sur les phosphates fossiles.

État naturel. — Ce sel se trouve dans les humeurs de l'économie qui ont une réaction acide.

Phosphate complexe. — Si l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de phosphate neutre de chaux dans l'acide phosphorique, il se forme un précipité blanc, à réaction acide, que l'eau décompose en phosphate acide et phosphate

neutre et qui peut être considéré comme une combinaison de ces deux sels $PhO^5.(CaO)^2.HO + 2[PhO^5.CaO.(HO)^2]$.

Il existe également un phosphate de chaux qui résulte de la combinaison du phosphate neutre avec le phosphate basique $PhO^5.(CaO)^2.HO + 2[PhO^5.(CaO)^3] + 2HO$.

PHOSPHITE DE CHAUX. $PhO^3.(CaO)^2.2HO$.

Le *phosphite de chaux*, qui se prépare par double décomposition, est peu soluble dans l'eau et y cristallise soit par l'évaporation spontanée, soit sous l'action de la chaleur ; dans ce dernier cas, il se sépare en lamelles nacrées.

HYPOPHOSPHITE DE CHAUX. $PhO.CaO.2HO$.

PROPRIÉTÉS. — L'*hypophosphite de chaux* cristallise en prismes rectangulaires, brillants et flexibles, inaltérables à l'air, insolubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il décrépite fortement et se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

PRÉPARATION. — On l'obtient en faisant bouillir un lait de chaux avec du phosphore et remplaçant de temps à autre l'eau qui s'évapore, jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu ; après refroidissement, on précipite l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, puis on fait cristalliser par évaporation. On peut également se procurer ce sel par la décomposition du phosphure de chaux.

USAGES. — L'hypophosphite de chaux a été préconisé contre la phtisie pulmonaire.

ARSÉNIATES DE CHAUX.

PROPRIÉTÉS. — L'acide arsénique forme avec la chaux trois combinaisons. L'*arséniate neutre*, $AsO^5.(CaO)^2.6HO$, qui se prépare comme le sel barytique correspondant, est presque insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. L'*arséniate acide*, $AsO^5.CaO$, est soluble et cristallisable. L'*arséniate basique*, $AsO^5.(CaO)^3$, est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides ; on l'obtient en précipitant le sel neutre par l'ammoniaque.

ÉTAT NATUREL. — Les combinaisons naturelles de la chaux et de l'acide arsénique ne sont pas toujours aussi nettement définies. On les trouve aux affleurements de filons renfermant des minerais de cuivre, de cobalt, de nickel, etc., où elles ont été produites par l'altération d'arséniures ou de sulfures métalliques complexes ; elles renferment fréquemment alors plusieurs bases et sont mélangées en outre de substances étrangères.

Dans quelques localités, au Hartz, en Saxe, en Piémont, se présentent des

arséniates de chaux à proportions définies, en masses cristallines ou fibreuses, provenant également d'altérations. Tels sont la *pharmacolite*, la *picropharmacolite* et l'*haidingérite*.

La pharmacolite a pour formule $AsO^5.(CaO)^2.6HO$; elle est le plus ordinairement en houppes soyeuses, quelquefois légèrement rosées par de l'arséniate de cobalt ; sa forme primitive est un prisme rhomboïdal droit de l'angle de 117° 24′.

La picropharmacolite contient un peu moins d'acide arsénique que la précédente et quelquefois un peu de magnésie. Elle ne se trouve qu'en globules fibreux rayonnés ou même en masses terreuses.

L'haidingérite, qui cristallise en petits octaèdres tronqués dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, renferme moins d'eau que la pharmacolite. Sa formule paraît être $AsO^5.(CaO)^2.3HO$.

	a	b	c	d	e
Acide arsénique	50,54	51,58	45,68	46,97	85,68
Chaux	25,00	23,59	27,28	24,64	
Magnésie	»	»	»	3,22	»
Oxydes de cobalt et de fer	»	1,43	»	1,00	»
Eau	24,46	23,40	23,86	23,98	14,32
	100,00	100,00	96,82	99,81	100,00

a. Pharmacolite de Witticken (Souabe), analysée par Klaproth ; *b*. de même provenance, par le même ; *c*. picropharmacolite d'Andreasberg (Saxe), par John ; *d*. de Riechelsdorff, par Stromeyer.

ARSÉNIATES DE CHAUX ET D'AMMONIAQUE.

On connaît deux *arséniates doubles de chaux et d'ammoniaque*. L'un, qui a pour formule $(AsO^5)^2.(CaO)^2.AzH^3.HO.13HO$, se produit par le mélange de solutions chaudes de sous-arséniate d'ammoniaque et de nitrate de chaux, et cristallise en tables rhomboédriques superposées, très peu solubles (Wach).

L'autre, $AsO^5.(CaO)^2.AzH^3.2HO$, se sépare en un précipité volumineux qui prend peu à peu l'aspect d'une masse cristalline composée de prismes rhomboïdaux, quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution azotique d'arséniate de chaux (Baumann).

Le premier de ces arséniates doubles a été proposé par Berzélius pour effectuer la séparation de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux. Cet acide reste, en effet, entièrement dissous, et tout l'acide arsénique est entraîné dans le précipité.

ARSÉNITE DE CHAUX. $AsO^3.(CaO)^2$.

L'*arsénite de chaux* est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, surtout en présence d'un excès de chaux ; soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux, tels que l'azotate, le chlorhydrate, le sulfate. En présence des acides, il est décomposé par le carbonate et le phosphate d'ammoniaque (Giesecke).

BORATES DE CHAUX.

État naturel. — La *hayesine* est un borate de chaux qui a été trouvé par Hayes dans les environs d'Iquique (république de l'Équateur). Elle forme, dans les argiles tertiaires, des rognons appelés dans le pays *teza* et constitués par des fibres soyeuses blanches, tantôt irrégulièrement feutrées, tantôt radiées. D'après les analyses qui ont été publiées, la composition de la substance pure paraît devoir se rapporter à la formule $(BoO^3)^2 . CaO . (HO)^6$.

On connait encore deux autres borates de chaux :

1° La *béchilite*, qui forme des incrustations dans les lagoni de la Toscane et paraît être le produit de la double décomposition du borax et de la chaux carbonatée ; M. Dana lui attribue la formule $(BoO^3)^2 . CaO . (HO)^4$;

2° La *pricéite*, qui se trouve en Californie, avec de l'aragonite radiée, et dont la formule est, d'après M. Silliman, $(BoO^3)^4 . (CaO)^3 . (HO)^6$.

Usages. — On exploite la hayesine au Pérou pour en retirer l'acide borique. A l'état impur, cette substance présente, d'après M. Salvétat, la composition suivante :

Eau	41,25
Acide borique	12,11
Chaux	16,32
Matières terreuses	8,00
Acide sulfurique	10,66
Soude correspondante	8,95
Chlore	2,71
Sodium correspondant	1,50
	101,50

La hayesine peut être immédiatement applicable aux besoins de l'industrie comme fondant. On a essayé de faire, à la manufacture de Sèvres, des glaçures au borate de chaux pour vernir les terres cuites, tout simplement en substituant ce sel au borax.

Préparation. — On prépare le borate de chaux sous la forme d'une masse amorphe, soit en mélangeant deux solutions de borate de soude neutre et de chlorure de calcium, soit en versant de l'eau de chaux dans une dissolution de borax (Berzélius).

On peut obtenir des borates artificiels cristallisés en introduisant du borate amorphe ou les éléments du sel que l'on désire préparer dans un mélange à équivalents égaux de chlorures alcalins, et fondant à la température du rouge sombre. On fait l'opération dans un creuset de platine ; les cristaux formés se réunissent au bord du creuset, on les détache et on les traite par l'eau bouillante, qui les sépare du chlorure.

Quand on attaque le spath d'Islande, le marbre ou la craie, par une dissolution saturée et bouillante d'acide borique, on obtient un borate de chaux hydraté, qui renferme $(BoO^3)^3 . CaO . (HO)^4$, que l'on peut écrire $[(BoO^3)^2 . CaO . HO]$

$[BoO^3.(HO)^3]$, en le regardant comme une combinaison d'acide borique cristallisé avec un borate de chaux analogue au borax. Ce sel perd son eau à 200° et fond en un verre limpide vers 450° environ.

Si on l'introduit dans le mélange de chlorures alcalins, en modérant beaucoup le feu, on voit se former des cristaux de borate neutre de chaux, $BoO^3.CaO$, qui se produit encore quand on traite par les chlorures alcalins du borate précipité, provenant de l'action du borax sur l'azotate de chaux, ou bien quand, dans les deux opérations qui précèdent, on ajoute au mélange fondu une petite quantité de chlorure de calcium pur. Les cristaux sont des prismes quadrilatères, aplatis de manière à présenter souvent la forme de lames, et qui, en s'accolant les uns aux autres, constituent des groupes cannelés ; ils sont incolores, transparents, facilement solubles vers 50° dans les acides nitrique et chlorhydrique étendus de leur volume d'eau, insolubles dans l'acide acétique concentré et bouillant et très facilement fusibles.

Si le chlorure de calcium ajouté est en grand excès, on obtient un sel renfermant plus de chaux, $(BoO^3)^2.(CaO)^3$. On prépare encore ce sel en ajoutant simplement un peu d'acide borique au mélange fondu de 2 parties de chlorure de potassium, 2 parties de chlorure de sodium et 1 partie de chlorure de calcium. Les cristaux prismatiques allongés, striés parallèlement aux arêtes latérales, sont solubles dans les acides autres que l'acide acétique.

En ajoutant au borate de chaux précipité ou à celui qui provient de l'action de l'acide borique sur le spath d'Islande le tiers environ de son poids d'acide borique fondu, on obtient, par la cristallisation dans les chlorures, du *sesquiborate de chaux*, $(BoO^3)^3.(CaO)^2$, en aiguilles longues, soyeuses, légères. Ce sel peut encore se former directement par la fusion de l'acide borique en excès avec de la chaux.

Enfin, lorsque, au lieu d'une petite quantité d'acide borique, on en met un grand excès, la cristallisation s'opère avec une grande lenteur et on obtient des cristaux aplatis, solubles, même à froid, dans l'acide nitrique, formés de *biborate de chaux* (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXVII, p. 783).

BORATE DE CHAUX ET DE SOUDE.

L'*ulexite* ou *boronatrocalcite* est un borate hydraté de chaux et de soude, dans lequel l'oxygène correspondant à la chaux est à peu près le double de celui qui correspond à la soude, et qui a pour formule $(BoO^3)^2.(CaO,NaO).6HO$; on peut la considérer comme une hayesine sodifère. Elle se trouve, avec ce minéral, en nodules de diverses grosseurs, à cassure fibro-soyeuse, notamment dans les environs d'Iquique. Voici, d'après M. Lecanu, quelle est la composition de ces nodules à l'état impur :

Eau	34,60
Matières terreuses	10,70
Chlorure de sodium	9,87
Sulfate de soude	5,04
Borate de soude	13,44
Borate de chaux	26,35
	100,00

SILICATES DE CHAUX.

État naturel.—La silice forme avec la chaux trois combinaisons naturelles :

1° La *wollastonite*, $(SiO^3)^2.(CaO)^3$, qui se trouve soit en cristaux, soit en masses lamellaires, bacillaires ou grenues, dans le calcaire saccharoïde en couches dans le gneiss ou autres schistes anciens ;

2° La *dysclasite* ou *okénite*, $(SiO^3)^4.(CaO)^3.(HO)^6$, que l'on rencontre en cristaux aciculaires dans des amygdaloïdes à l'île de Disco, aux îles Féroë, en Islande ;

3° L'*edelforsite*, $SiO^3.CaO$, qui constitue des masses fibreuses, à éclat soyeux, associées à la dolomie et à l'épidote, près d'Arendal et dans quelques autres localités.

Préparation. — On obtient un silicate de chaux par voie humide en versant du chlorure de calcium dans un excès de potasse caustique mêlée avec du silicate de potasse ; le précipité est blanc, insoluble et entraîne toute la silice de la liqueur (Pelouze).

Par voie sèche, on peut reproduire la wollastonite en fondant de la chaux et de la silice en proportions convenables. D'après MM. Daubrée et Sorby, quand on soumet un verre à base de soude et de chaux à l'action de l'eau, à une température d'au moins 145° et sous une forte pression, il se forme une matière blanche fibreuse qui paraît être de la wollastonite. Ce minéral se forme quelquefois artificiellement dans les scories des hauts-fourneaux.

Le silicate de chaux, que l'on produit en calcinant les calcaires à chaux hydraulique, a une composition qui se rapproche de la formule $SiO^3.(CaO)^3$ et le silicate hydraté qui détermine la prise du mortier a pour formule $SiO^3.(CaO)^3(HO)^6$ (Rivot).

Propriétés. — Les divers silicates de chaux sont insolubles dans l'eau ; ils sont décomposés par l'eau chargée d'acide carbonique, qui produit du carbonate de chaux et sépare la silice ; l'eau elle-même les attaque, mais beaucoup plus lentement, en dissolvant une partie de la chaux. Les acides un peu forts les décomposent complètement.

Les silicates de chaux, préparés par voie humide, tiennent toujours une certaine proportion d'eau de combinaison. Ceux qui sont obtenus par voie sèche s'hydratent généralement au contact de l'eau, avec d'autant plus de rapidité qu'ils ont été formés à une température plus basse. Cette eau de combinaison est chassée entièrement par la température rouge.

SILICATE DE CHAUX ET DE POTASSE.

L'*apophyllite* est un silicate de chaux et de potasse $(SiO^3.CaO)^8.(SiO^3)^2.KO.(HO)^{16}$, qui cristallise en octaèdres carrés ou se présente en masses lamelleuses. On la trouve surtout dans des trapps, dans des basaltes, ou dans des filons métalliques, en Suède, en Islande, au Hartz, etc.

On l'a observée, parfaitement cristallisée, dans les fentes d'un tronc d'arbre fossile à Husavik (Islande), et sur un bois silicifié aux sources Oxahver, près

de la même localité. M. Daubrée a signalé la formation contemporaine de petits cristaux d'apophyllite en pyramides basées sur la couche de béton que les Romains avaient étendue près des sources thermales de Plombières (*Ann. des mines*, 5e série, t. XIII, p. 227).

SILICATE DE CHAUX ET DE SOUDE.

La *pectolite* est un silicate double de chaux et de soude $[(SiO^3)^2.(CaO)^3]^4.(SiO^3.NaO)^3.(HO)^3$, dans lequel une partie de la soude est quelquefois remplacée par de la potasse. Elle accompagne la mésotype dans des tufs basaltiques et des amygdaloïdes, au Monte-Baldo, près de Vérone; à Talisker, île de Skye; on la trouve aussi dans les mélaphyres du Monzoni (Tyrol).

BOROSILICATES DE CHAUX.

Les acides silicique et borique se combinent avec la chaux pour former trois minéraux : la *datholite*, la *botryolite* et la *danburite*.

La datholite cristallise en prismes rhomboédriques hyalins ou d'un blanc laiteux; sa densité est de 2,8 à 3 et sa dureté de 5,5; elle tapisse des cavités ou forme de petites veines dans différentes roches, et se trouve notamment dans le fer oxydulé d'Arendal (Norvège), dans la diorite d'Andreasberg (Saxe), dans les mines de cuivre du Lac Supérieur (Canada). La botryolite se présente en petites masses réniformes ou globulaires, à texture fibreuse, qui ont à peu près la même dureté et la même densité que la datholite, et que l'on n'a observées jusqu'ici qu'à la mine d'Oestre-Kjenlie, près d'Arendal.

Analyses : *a*. de la datholite d'Arendal ; *b*. de la botryolite, par Rammelsberg :

	a	b
Silice	37,46	36,23
Acide borique	21,44	18,83
Chaux	35,40	34,74
Eau	5,70	9,43
Oxyde de fer et alumine	»	0,77
	100,00	100,00

Ces analyses conduisent aux formules suivantes :

Pour la datholite : $SiO^3.BoO^3.(CaO)^2.HO$;

Pour la botryolite : $SiO^3.BoO^3.(CaO)^2.(HO)^2$.

La danburite est un borosilicate anhydre dont la composition, encore mal établie, paraît se rapporter à la formule $SiO^3.BoO^3.CaO$. On la trouve dans une dolomie à Danbury (Connecticut).

On peut encore signaler la *howlite*, dont la formule serait $SiO^3.(BoO^3)^5(CaO)^4.(HO)^5$, et qui forme des nodules engagés dans l'anhydrite ou le gypse, avec l'ulexite, à Brookville, près Windsor (Nouvelle-Écosse). M. Descloizeaux regarde ce minéral comme un mélange d'un bisilicate et d'un borate hydraté de chaux avec excès d'acide borique, ou d'un borosilicate et d'un borate.

MAGNÉSIUM

Mg = 12

Historique. — La magnésie, longtemps confondue avec la chaux, en a été distinguée par Bergman et Margraff. Plusieurs chimistes, Davy, Berzelius, Oerstedt, en tentèrent vainement la réduction; c'est en suivant un procédé semblable à celui de Woehler pour la préparation de l'aluminium, du glucynium et de l'yttria, que Bussy réussit à extraire le magnésium du chlorure de magnésium (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVI, p. 437).

Propriétés. — *Propriétés physiques.* — Le magnésium est voisin du zinc par ses propriétés physiques et par le caractère chimique de ses combinaisons. C'est un métal blanc d'argent, malléable, ductile, se laissant limer et polir. Sa densité est de 1,75. Il fond à la chaleur rouge et se volatilise à la même température que le zinc. Sa dureté est comparable à celle du spath calcaire; sa chaleur spécifique est de 0.2499, et sa conductibilité électrique à 17° est représentée par 25,47, celle de l'argent étant de 100 à 0°. Il peut cristalliser en octaèdres.

Propriétés chimiques. — Le magnésium est complètement inaltérable dans l'air ou l'oxygène sec, mais il s'oxyde lentement sous l'influence de l'air humide. Il prend feu quand on le chauffe un peu au-dessous de son point de fusion, et brûle rapidement avec beaucoup d'éclat en se transformant en magnésie. Il brûle aussi dans un courant de chlore, dans la vapeur de soufre, et même dans la vapeur d'eau quand il est échauffé. Il se combine directement avec le phosphore, l'arsenic et l'azote. Il décompose l'oxyde de carbone et l'acide carbonique au rouge et brûle dans ce dernier gaz en mettant du carbone en liberté; il brûle également quand on le chauffe au rouge dans un courant d'acide sulfureux.

Le magnésium décompose lentement l'eau pure. Les acides étendus le dissolvent rapidement avec dégagement d'hydrogène; il s'enflamme au contact de l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique concentré l'attaque lentement en produisant du sulfate de magnésie et de l'acide sulfureux; l'acide azotique donne lieu à un dégagement de bioxyde d'azote. Les alcalis en dissolution n'ont aucune action sur lui à froid. L'eau oxygénée le dissout aisément en formant un hydrate de magnésie. Il précipite de leurs solutions le fer, le manganèse, le cuivre, le cobalt et le nickel, en dégageant de l'hydrogène; avec les solutions de strontium, d'aluminium, d'urane et d'autres métaux, il se sépare des hydrates.

État naturel. — Le magnésium accompagne très souvent le calcium ; le fer météorique d'Atacama en contient 0,23 pour 100 (Domeyko). Mais, de même que ce métal, il ne se trouve à la surface du globe qu'à l'état de combinaison. Ses principaux minéraux sont : la *dolomie*, carbonate double de chaux et de magnésie ; la *magnésite*, ou silicate de magnésie ; la *boracite*, ou borate de magnésie ; divers silicates simples ou complexes, tels que le *péridot*, le *talc*, la *serpentine*, le *pyroxène*, l'*amphibole*, etc.

Préparation. — *Préparation du magnésium dans les laboratoires.* — Le procédé de Bussy consiste à chauffer dans un creuset de platine, dont le couvercle est maintenu par un fil de fer, un mélange de potassium et de chlorure de magnésium anhydre. La réaction est vive ; il se forme du chlorure de potassium et le magnésium est mis en liberté ; on reprend la masse par l'eau froide et l'on isole ainsi les globules de métal.

On peut aussi soumettre à l'électrolyse le chlorure de magnésium fondu dans un creuset de porcelaine (Bunsen, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXVI, p. 107). La partie supérieure de ce creuset est séparée en deux compartiments par une cloison de porcelaine ; le couvercle est percé de deux trous dans lesquels on assujettit les pôles, qui sont des charbons préparés comme ceux qu'on emploie pour les éléments de Bunsen. Le pôle négatif est dentelé de manière à retenir les globules de magnésium qui tendent à remonter à la surface de la matière en fusion. On sépare le creuset en deux compartiments, afin d'éviter l'action du chlore, qui se dégage au pôle positif, sur le métal réduit au pôle négatif. Avec un petit nombre d'éléments de Bunsen, on peut obtenir en peu de temps plusieurs grammes de magnésium.

La préparation du chlorure de magnésium anhydre étant assez difficile, on peut substituer à ce sel le chlorure double obtenu en mélangeant des solutions de trois équivalents de chlorure de potassium et quatre équivalents de chlorure de magnésium hydraté, ajoutant une certaine quantité de sel ammoniac, évaporant et fondant le résidu. Il n'est pas nécessaire d'entailler le charbon, comme dans le procédé précédent ; en effet le magnésium, étant plus dense que le mélange fondu, tombe au fond et est ainsi garanti du contact de l'air (Matthiessen, *loc. cit.*).

Préparation industrielle. — Deville et Caron ont indiqué un procédé analogue à celui de Bussy et qui permet d'obtenir le métal industriellement (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXVII, p. 340). On mélange rapidement :

Chlorure de magnésium anhydre....	600	grammes.
Fluorure de calcium purifié........	480	—
Sodium bien essuyé, en fragments...	230	—

et on introduit ce mélange dans un creuset de terre, placé au milieu de charbons incandescents et préalablement chauffé au rouge, qu'on recouvre aussitôt d'un couvercle solidement maintenu. La réaction s'opère en quelques minutes, et le magnésium s'isole en globules microscopiques disséminés dans

une masse fluide. Après avoir remué le mélange avec une tige de fer pour le rendre homogène, on retire le creuset du feu, on le laisse refroidir, puis on y verse un peu de fluorure de calcium sec et pulvérisé pour accélérer le refroidissement et on agite de nouveau le mélange fluide, qui ne tarde pas à devenir pâteux. Les globules métalliques se réunissent presque tous en un gros culot à la partie supérieure; on casse le creuset et, au moyen de quelques coups de marteau, on sépare facilement ce culot et quelques globules restant dans la scorie. On obtient ainsi environ 92 grammes de magnésium, soit environ les trois quarts du rendement théorique; en refondant la scorie on peut encore en séparer une certaine quantité de métal que l'on refond de nouveau, pour l'agglomérer, en présence d'un mélange à équivalents égaux de chlorure de sodium et de chlorure de potassium (fondant de Woehler).

Le mélange précédent peut être remplacé par le suivant :

Chlorure de magnésium anhydre....	600	grammes.
Mélange de sel marin et de chlorure de potassium à équivalents égaux.	100	—
Fluorure de calcium purifié........	100	—
Sodium..........................	100	—

On opère comme ci-dessus; mais il est inutile d'ajouter du fluorure de calcium pendant le refroidissement.

Le métal ainsi préparé contient du charbon, du silicium et de l'azoture de magnésium; on le purifie par la distillation. Pour cela on prend un tube de charbon de cornue, de 40^{c},5, de diamètre intérieur, que l'on introduit dans un tube de terre réfractaire verni intérieurement, de même longueur; on remplit l'intervalle annulaire avec du sable fin et on le bouche aux deux extrémités par un lut argileux. Au centre du tube interne on place une nacelle en charbon contenant le métal impur et à côté un diaphragme en même matière, puis on ferme ce tube par deux bouchons, également en charbon, traversés par deux tubes de verre. On dispose ce système, avec une assez forte inclinaison, dans un fourneau à réverbère, de manière que le diaphragme se trouve dans la partie la plus élevée et que les deux extrémités sortent de chaque côté d'au moins 15 centimètres. On fait passer un courant d'hydrogène pur et sec, qui entre par la partie supérieure, et on chauffe au rouge presque blanc. Le diaphragme s'oppose à la déperdition de la chaleur par le mouvement du gaz, et le magnésium distille bientôt, comme le montre l'éclat que prend la flamme de l'hydrogène à l'extrémité du tube de sortie.

Pour éviter la présence de l'azoture de magnésium dans le métal, on peut employer le chlorure double de magnésium et de potassium ou de sodium, tout à fait exempt de chlorure d'ammonium. On a proposé d'utiliser pour cette préparation la *carnallite*, ou chlorure double de potassium et de magnésium naturel.

Enfin on obtient encore du magnésium en faisant agir de la limaille de fer sur le sulfure de magnésium (Petit-Jean, *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CXLVIII, p. 371).

Usages. — La lumière très brillante que fournit la combustion du magnésium dans l'air a reçu certaines applications spéciales.

Cette lumière est très intense : un fil de magnésium de $0^{mm},297$ de diamètre, en état de combustion, possède un pouvoir éclairant égal à 74 bougies stéariques de dix au kilogramme (Bunsen). De toutes les lumières artificielles, c'est celle qui présente le plus grand nombre de rayons chimiques et qui par conséquent se rapproche le plus de celle du soleil. Le nombre des rayons chimiques de la lumière solaire n'est en effet que 36 fois plus considérable, bien que son pouvoir éclairant soit incomparablement plus grand.

Aussi la lumière du magnésium se prête très bien aux expériences de photographie. L'astronome Piazzi Smith l'a employée avec succès, en Égypte, pour l'éclairage de l'intérieur de la grande pyramide, dont il a photographié les particularités les plus importantes.

On a imaginé différentes dispositions de lampes pour rendre cette lumière constante et uniforme. Quant on veut brûler un fil de magnésium, on peut l'enrouler sur des bobines et le dérouler par un mouvement d'horlogerie entre deux cylindres, comme les bandes du télégraphe de Morse. Si on brûle le métal sous forme de poudre, on place celle-ci dans un réservoir muni au fond d'un petit orifice; pour pouvoir employer un orifice d'un diamètre suffisant et pour faciliter l'écoulement constant de la poudre, on la mêle à une certaine quantité de sable fin qui la divise; en sortant de l'orifice du réservoir, le mélange tombe librement à travers un tube métallique, que traverse en même temps un courant de gaz ordinaire; à la sortie du tube, les deux courants s'enflamment et brûlent avec une flamme plus ou moins brillante, suivant la proportion de sable.

On transforme le magnésium fondu en fils propres à l'éclairage, en le comprimant, à l'aide d'une presse hydraulique, dans un moule en acier chauffé, muni à sa partie inférieure d'un trou.

MAGNÉSIE.

Mg.......	12,00	60,00
O.........	8,00	40,00
	20,00	100,00

Le magnésium ne se combine qu'en une seule proportion avec l'oxygène pour former un oxyde qui a pour formule MgO et que l'on nomme *magnésie.*

Propriétés. — La magnésie est pulvérulente, blanche, insipide, inodore, fixe, et d'une densité de 2, 3; 1 p. se dissout dans 5142 p. d'eau à la température ordinaire et dans 36 000 p. d'eau bouillante; elle est donc, comme la chaux, moins soluble à chaud qu'à froid.

Elle est à peu près infusible. On n'a pu la fondre qu'à l'aide de la chaleur produite à la fois par une forte lentille et par un courant électrique puissant (Despretz). Elle se volatilise sensiblement à une température élevée.

La magnésie sature bien les acides. Elle possède une réaction faiblement alcaline;

elle bleuit le papier rouge de tournesol mouillé et verdit le sirop de violettes. Quand on la met en présence de l'eau, elle s'hydrate lentement avec une très légère élévation de température ; exposée à l'air, elle absorbe à la fois l'humidité et l'acide carbonique. Son hydrate est représenté par la formule MgO. HO.

Tous les sels de magnésie, excepté le citrate, ont une saveur amére.

M. Ditte a fait voir que les propriétés physiques de la magnésie, de même que pour d'autres oxydes, varient avec la température à laquelle elle a été calcinée. Cette base est d'autant plus difficile à dissoudre dans les acides étendus qu'elle a été chauffée davantage, et ses propriétés hydrauliques se manifestent aussi d'autant mieux que sa calcination a été plus forte, au moins jusqu'à la température du rouge blanc, à laquelle elle semble perdre la faculté de se combiner rapidement avec l'eau. Cette variation des propriétés physiques paraît même se poursuivre dans les combinaisons de la magnésie avec l'eau.

État naturel. — La magnésie anhydre existe dans la nature, associée à du protoxyde de fer (8 à 9 pour 100) ; ce minéral, désigné sous le nom de *périclase*, est d'un vert obscur, transparent, cristallisé en octaèdres réguliers et d'une dureté presque égale à celle du feldspath ; on le trouve dans la dolomie de la Somma.

La magnésie hydratée se rencontre en masses lamelleuses blanches et nacrées formant de petits filons dans la serpentine de Hoboken (État de New-Jersey) et de l'île d'Unst (îles Shetland) ; les minéralogistes lui donnent le nom de *brucite*, *talc hydraté*, ou *guhr magnésien*. On observe aussi à Hoboken une autre variété de magnésie hydratée, qui a reçu le nom de *némolite* ou de *magnésie amiantoïde*, et qui se présente en aiguilles blanches et nacrées. Elle contient de l'oxyde de fer et de la silice et donne à l'analyse :

Magnésie	51,721
Eau	29,666
Silice	12,568
Peroxyde de fer	5,874
	99,829

Préparation. — On obtient la magnésie hydratée en ajoutant à un sel de magnésie dissous dans l'eau de la potasse ou de la soude en excés. La précipitation n'est pas compléte, mais elle l'est d'autant plus que l'excès d'alcali est plus considérable. Par l'ammoniaque, la précipitation est très incomplète ; si l'on attend vingt-quatre heures, la proportion de magnésie obtenue est beaucoup plus forte, et il peut n'en rester que 1/10 dans la dissolution. En présence d'un excès de sel ammoniacal, la précipitation est nulle.

En calcinant la magnésie hydratée, on prépare la magnésie anhydre que l'on peut encore se procurer en décomposant par la chaleur l'azotate ou le carbonate de magnésie, on même le chlorure de magnésium hydraté ; mais avec ce dernier sel, il faut calciner à plusieurs reprises le résidu additionné d'eau pour que la décomposition soit complète. Le plus souvent on se sert du carbonate de magnésie et on prolonge l'opération jusqu'à ce qne le produit ne fasse plus effervescence avec les acides.

On reproduit artificiellement la brucite en décomposant le borate de magnésie par la chaux dans un four à porcelaine. Cette méthode, qui est une sorte de *précipitation par voie sèche*, permet de préparer à l'état cristallisé les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, etc. (Ebelmen). On peut aussi reproduire les cristaux de périclase par l'action de l'acide chlorhydrique sur la magnésie, à une température élevée, ou de la vapeur d'eau sur le chlorure de magnésium (H. Deville).

Si l'on prend de la magnésie produite par la calcination du chlorure de magnésium hydraté impur du commerce et qu'on la laisse pendant longtemps sous l'eau, on obtient une masse dense et tenace comme le marbre, mais plus dure et plus diaphane et qui présente la composition suivante :

Magnésie	57,1
Eau	27,7
Acide carbonique	8,3
Alumine et peroxyde de fer	1,3
Sable	6,0
	100,4

En l'absence de l'air, il y a également durcissement, mais il ne se forme plus que l'hydrate MgO.HO, qui, de même que la brucite, n'absorbe plus l'acide carbonique, ce qui le distingue de l'hydrate préparé par précipitation (H. Deville, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.*, t. LXI, p. 975).

Hydrate soluble. — Quand on fait agir le bioxyde d'hydrogène sur le magnésium, on obtient un liquide alcalin, renfermant de la magnésie hydratée, et qui, par l'évaporation à sec, abandonne une masse blanche, soluble dans l'eau et très alcaline (Weltzein, *Bull. de la Soc. chim.* (2), t. V, p. 263).

Usages. — La magnésie est fréquemment employée en médecine, surtout contre les aigreurs d'estomac. Délayée dans l'eau, à la dose de 8 à 10 grammes, elle agit comme purgatif. On s'en sert aussi comme contre-poison dans les cas d'empoisonnement par les acides et même par l'acide arsénieux. Pour ces usages la magnésie doit être exempte de chaux.

La magnésie peut être employée en crayons pour l'éclairage oxhydrique ; elle devient une source puissante de lumière quand elle est portée à une température élevée.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM. ClMg.

Cl	35,50	74,74
Mg	12 00	25,26
	47,50	100,00

Propriétés. — Le chlorure de magnésium est un sel déliquescent très soluble dans l'eau, d'une saveur amère et piquante, qui cristallise en prismes hexagonaux

réguliers avec 1 équivalent d'eau. Il est si peu stable en présence de la chaleur qu'il ne supporte même pas l'évaporation à sec de sa dissolution et qu'il se décompose en donnant naissance à un dégagement d'acide chlorhydrique et à un dépôt de magnésie et de chlorure; toutefois, pour que cette décomposition soit complète, il faut chauffer à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau.

On a expliqué les corrosions intérieures des chaudières à vapeur par l'action de l'acide chlorhydrique qui provient de la décomposition partielle du chlorure de magnésium contenu dans l'eau d'alimentation.

État naturel. — Le chlorure de magnésium existe en dissolution dans l'eau de mer et dans certaines eaux douces. L'eau de la Méditerranée en contient une plus forte proportion que celle de l'Océan; ce qui donne au sel recueilli dans les marais salants du midi de la France un goût particulier que ne possède pas le sel des côtes de Bretagne.

Préparation. — On prépare le chlorure de magnésium hydraté en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique et concentrant la liqueur, ou encore en concentrant et exposant au froid une solution de 2 p. de sulfate de magnésie et 1 p. de chlorure de sodium dans 4 p. 1/2 d'eau; dans ce dernier cas, il cristallise du sulfate de soude, tandis que le chlorure de magnésium reste dissous.

Le chlorure de magnésium anhydre se produit par la combustion du métal dans le chlore, par l'action du chlore sur la magnésie au rouge vif ou sur un mélange de magnésie et de charbon de fécule.

On le prépare généralement de la manière suivante. On ajoute à la solution aqueuse de chlorure de magnésium un excès de sel ammoniac; on évapore et on calcine au rouge dans un creuset de platine. Le chlorure double de magnésium et d'ammoniaque ne se décompose pas, comme le chlorure simple, par l'évaporation; mais la calcination chasse le sel ammoniacal et laisse comme résidu du chlorure de magnésium anhydre, qui se présente sous la forme de lamelles blanches et nacrées, comme le blanc de baleine.

Quand on fait passer sur la magnésie un courant de gaz chlorhydrique sec, puis un second courant de vapeur de sulfure de carbone, il se produit une triple décomposition et l'on obtient du chlorure de magnésium anhydre (Curie et Thomasson).

Usages. — On a proposé d'appliquer à la fabrication du chlore et des chlorures décolorants le chlorure de magnésium qui se produit comme résidu dans beaucoup de cas et dont on ne sait que faire (Clemm).

On concentre jusqu'à 44° Baumé la lessive de chlorure de magnésium et on la mêle, quand elle est chaude, avec du peroxyde de manganèse en poudre jusqu'à ce que le mélange contienne un équivalent de peroxyde pour deux de chlorure. Le mélange, refroidi et solidifié, est alors exposé par petits fragments à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. Il suffit de chauffer la vapeur jusqu'à 200°; mais il vaut mieux élever la température à 300° et même un peu plus haut. Il se dégage alors du chlore que l'on fait passer dans des tourilles remplies

de peroxyde de manganèse en morceaux pour retenir l'eau et l'acide chlorhydrique.

En traitant le chlorure de magnésium par la vapeur surchauffée dans un four à réverbère jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique se soit dégagé, on obtient de la magnésie qui peut être employée soit à l'état libre, soit mêlée avec de la chaux, pour préparer les chlorures décolorants en poudre ou liquides, ou que l'on peut utiliser, après l'avoir préalablement transformée en carbonate de magnésie par l'action de l'acide carbonique humide, pour préparer du carbonate de manganèse et régénérer le peroxyde de manganèse.

CHLORURE D'IODE ET DE MAGNÉSIUM.

Le chlorure de magnésium produit, avec le chlorure d'iode, une combinaison qui a pour formule : $ClMg.Cl^3I.5HO$. On l'obtient en dissolvant, avec l'aide de la chaleur, l'iodate de magnésie dans l'acide chlorhydrique concentré ; on fait ensuite arriver du gaz chlorhydrique jusqu'à saturation complète de la liqueur et on la refroidit dans un mélange réfrigérant ; il se dépose des cristaux déliquescents assez instables (Filhol, *Journal de Pharm.*, t. XXV, p. 442).

CHLORURE DE POTASSIUM ET DE MAGNÉSIUM

Préparation. — Des dissolutions concentrées de chlorures de potassium et de magnésium donnent des cristaux octaédriques réguliers qui ont pour formule : $ClK.(ClMg)^2.12HO$. Le chlorure double se décompose au contact de l'air en chlorure de magnésium, qui se liquéfie, et en chlorure de potassium, qui reste sous la forme d'une poudre. L'acool opère la même séparation.

État naturel. — Ce sel existe en abondance dans la formation saline de Stassfurt (Prusse) ; on lui donne le nom de *carnallite*. Un échantillon de carnallite très pure, à peine colorée en rose pâle et d'une transparence presque parfaite, a donné à l'analyse :

Potassium	9,158
Sodium (accidentel)	2,359
Magnésium	8,588
Chlore	38,459
Eau et perte	41,136
	100,000

Ces chiffres correspondent bien à la formule ci-dessus, dans laquelle une petite fraction de potassium peut être remplacée par du sodium.

La carnallite offre, par son aspect extérieur, beaucoup d'analogie avec le sel gemme ; comme ce dernier, elle est transparente et incolore à l'état de pureté parfaite, elle présente la texture grenue ou cristalline et elle est entièrement et facilement soluble dans l'eau ; elle s'en distingue par la forme cristalline, elle a

un éclat un peu moins vitreux, une solubilité plus grande et surtout une extrême déliquescence.

Usages. — La carnallite sert à la préparation du chlorure de potassium. Son traitement industriel est semblable à celui que l'on applique pour extraire ce sel des eaux mères des marais salants; il est basé uniquement sur la différence de solubilité des divers éléments qui constituent le sel impur sortant de la mine.

CHLORURE DE SODIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Le chlorure de magnésium forme avec le sel marin un chlorure double qui a pour formule $ClNa.(ClMg)^2.2HO$ (Poggiale).

CHLORURE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

Quand on mélange des dissolutions concentrées de chlorure de magnésium et de sel ammoniac, il se forme de petits cristaux rhomboïdaux qui ont pour formule : $ClAzH^4.(ClMg)^2.12HO$. On peut encore obtenir ce sel en ajoutant de l'ammoniaque à une solution aqueuse de chlorure de magnésium, ou en traitant une solution de sel ammoniac par de la magnésie. Il est inaltérable à l'air et se dissout dans 6 p. d'eau.

CHLORURE DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM.

La *tachydrite* est un chlorure double de calcium et de magnésium, $ClCa.(ClMg)^2.12HO$, tout à fait analogue à la carnallite, dont il ne diffère que par la substitution du calcium au potassium, et qui se trouve dans le même gisement, mais seulement à l'état de rareté.

Ce minéral est amorphe et présente néanmoins deux faces de clivage assez nettes; sa couleur varie du jaune de cire au jaune miel; il est d'une extrême déliquescence et très soluble; 100 p. d'eau suffisent pour en dissoudre 160 p.

OXYCHLORURE DE MAGNÉSIUM.

Préparation et propriétés. — Quand on mêle de la magnésie fortement calcinée avec une solution concentrée de chlorure de magnésium, on obtient au bout de quelques heures une substance sèche et dure. C'est un oxychlorure basique de la formule $ClMg.(MgO)^5.17HO$, qui perd 3 équivalents d'eau par la dessiccation sur l'acide sulfurique et qui n'en conserve que 8 à 100° et 6 à 180°. Si l'on agite cette substance dans l'eau, on enlève une plus ou moins grande partie du chlorure suivant la température; par une longue agitation dans l'eau bouillante on peut même séparer tout le chlorure de magnésium (Bender, *Ann. der Chem. Pharm.*, 159, 341).

Quand on abandonne à elle-même une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium contenant de l'ammoniaque en excès, il se forme un dépôt cristallin, qui, après lavage à l'eau, présente la composition : $ClMg.(MgO)^5.13HO$ (Davis, *Chem. News*, 25, 258).

Usages. — L'oxychlorure obtenu par le gâchage de la magnésie avec une solution de chlorure de magnésium constitue un véritable ciment très blanc et très dur, qui se moule comme le plâtre et dont on peut faire des mosaïques, des imitations d'ivoire, de marbres, etc., en le mélangeant avec des matières convenables. Ce ciment a des propriétés agglutinatives : une partie de magnésie peut agglomérer plus de 20 p. de sable, calcaire ou autres matières inertes, qu'elle transforme en blocs durs. On peut l'employer à l'état très fluide en l'appliquant sur les murs en calcaire tendre et sur les plâtres, dont il durcit la surface (Sorel, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.*, t. LXV, p. 102).

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE ET DE MAGNÉSIUM.

Le chlorure de magnésium forme avec l'oxychlorure de phosphore une combinaison, $(ClMg)^2.Cl^3PhO^2$, déliquescente, inodore, décomposable par la chaleur et par l'eau (Casselmann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XCVIII, p. 213).

BROMURE DE MAGNÉSIUM. BrMg.

Le bromure de magnésium s'obtient par l'action de la vapeur de brome sur un mélange de magnésie et de charbon. C'est une masse cristalline blanche, fusible seulement au rouge, non volatile, déliquescente et soluble dans l'eau avec élévation de température.

Ce sel peut cristalliser avec 6 équivalents d'eau. Quand on évapore sa solution aqueuse, elle se décompose comme celle du chlorure de magnésium et donne de l'acide bromhydrique et de la magnésie.

État naturel. — Le bromure de magnésium se rencontre dans les eaux mères des salines, en même temps que le chlorure et l'iodure du même métal.

BROMURE DE POTASSIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Le bromure de magnésium se combine avec le bromure de potassium pour former un sel double, $BrK.BrMg.6HO$, qui cristallise en prismes droits.

IODURE DE MAGNÉSIUM. IMg.

Ce composé est tout à fait analogue au chlorure et au bromure de magnésium.

Il est déliquescent et décomposable à chaud, en présence de l'eau, en acide iodhydrique et magnésie; il cristallise difficilement.

FLUORURE DE MAGNÉSIUM. Fl Mg.

Le fluorure de magnésium est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides et indécomposable à la chaleur rouge.

On prépare ce sel à l'état amorphe en traitant la magnésie calcinée par l'acide fluorhydrique, chassant l'excès d'acide par la chaleur et calcinant légèrement, ou bien en ajoutant du fluorure de calcium à une dissolution aqueuse de sulfate de magnésie; dans ce dernier cas le précipité qui se forme est très gélatineux, se dépose lentement et se lave difficilement par décantation.

Quand on fond le fluorure de magnésium amorphe à la température de fusion de la fonte, on obtient une masse cristallisée en petits prismes (Cossa, *Zeitsch. für krystallographie* (2), 1, 207).

FLUORURE DE SODIUM ET DE MAGNÉSIUM. FlNa.FlMg.

Quand on fond du chlorure de magnésium avec un excès de fluorure et de chlorure de sodium, ou que l'on fait agir du magnésium sur l'hydrofluosilicate de soude, on obtient un fluorure de sodium et de magnésium en cristaux cubiques. On peut aussi préparer ce sel double par l'action de la magnésie sur une solution bouillante de fluorure de sodium (Tissier, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LVI, p. 848).

HYDROFLUOBORATE DE MAGNÉSIE. $FlMg.BoFl^3$.

L'hydrofluoborate de magnésie cristallise en prismes volumineux, très solubles dans l'eau, d'une saveur amère.

HYDROFLUOSILICATE DE MAGNÉSIE. $(FlMg)^3.(SiFl^2)$.

Ce sel se présente sous la forme d'une masse gommeuse, jaunâtre, transparente, entièrement soluble dans l'eau.

SULFURE DE MAGNÉSIUM. SMg.

S........	16,00	57,14
Mg.......	12,00	42,86
	28,00	100,00

Le soufre, chauffé avec du magnésium, distille sans entrer en combinaison;

mais si on chauffe au rouge sombre, dans de la vapeur de soufre, un mélange de soufre et de limaille de magnésium, on obtient une masse poreuse brune, très peu fusible, de sulfure de magnésium (Parkinson, *Chem. Soc.* (2), t. V, p. 117).

Les sulfures alcalins ne forment pas de précipité dans les sels de magnésie. Le sulfure de baryum donne, dans une dissolution de sulfate de magnésie, un précipité de sulfate de baryte et la liqueur retient en dissolution du sulfure de baryum.

On obtient le sulfure de magnésium en faisant passer un excès d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de magnésie : il se produit une dissolution de sulfhydrate de sulfure de magnésium, qui se décompose par l'ébullition en acide sulfhydrique et en une masse blanche, gélatineuse, de sulfure de magnésium (Berzélius).

On peut encore faire passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de magnésie et de charbon chauffé au rouge blanc (Frémy, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXVIII, p. 324.)

Le sulfure de magnésium se décompose, par l'action prolongée de l'eau, en acide sulfhydrique et en magnésie ; en admettant la présence de ce sulfure dans les terrains d'où sortent les sources sulfureuses, on peut expliquer ainsi l'existence de l'acide sulfhydrique dans ces eaux.

Sulfosels. — Il forme des sulfosels avec le sulfure de carbone, le trisulfure et le pentasulfure d'arsenic.

Polysulfures. — Le magnésium peut se combiner avec plus d'un équivalent de soufre. On obtient des polysulfures, S^3Mg, S^4Mg, S^5Mg, en faisant bouillir du sulfure de magnésium et du soufre dans de l'eau.

OXYSULFURE DE MAGNÉSIUM.

Quand on fait agir de l'acide carbonique, en même temps que du sulfure de carbone, sur la magnésie chauffée au rouge, il se forme un oxysulfure, $MgO.SMg$ (Reichel, *J. pr. Chem.* (2), 12, p. 55).

SÉLÉNIURE DE MAGNÉSIUM.

Quand on ajoute du séléniure de potassium à un sel de magnésie, on obtient un précipité couleur de chair qui donne du sélénium libre par l'action des acides ou de la chaleur. La magnésie se dissout dans l'eau en présence de l'hydrogène sélénié, en donnant sans doute un sélenhydrate (Berzélius).

AZOTURE DE MAGNÉSIUM. $AzMg^3$.

L'azoture de magnésium, signalé par Deville en 1857, se produit quand on

chauffe le métal dans un courant d'azote. Il est amorphe, verdâtre, et passe au brun sous l'action de la chaleur.

Chauffé à l'air, il se transforme peu à peu en magnésie ; dans l'oxygène pur, la réaction est instantanée et accompagnée de chaleur et de lumière. A l'air humide, l'azoture se décompose en donnant de la magnésie et de l'ammoniaque. Les mêmes corps prennent immédiatement naissance au contact de l'eau, avec élévation de température.

L'acide sulfurique concentré est sans action à froid ; avec l'aide de la chaleur il y a production de magnésie, d'ammoniaque et d'acide sulfureux. Le chlore n'agit aussi qu'à chaud ; la réaction s'établit avec incandescence. L'hydrogène sulfuré donne, au rouge sombre, du sulfure d'ammonium, qui se sublime, et du sulfure de magnésium. Le perchlorure de phosphore l'attaque en produisant du chlorure de magnésium et un azoture de phosphore, Az^5Ph^3.

Au rouge blanc, les gaz oxyde de carbone et acide carbonique font, avec l'azoture de magnésium, de la magnésie, du charbon et du cyanogène (Geuther et Briegleb, *Journal de pharm. et de chim.*, (3) t. XLIII, 419).

CYANURE DE MAGNÉSIUM. CyMg.

Le cyanure de magnésium se forme quand on dissout l'hydrate de magnésie dans l'acide cyanhydrique. Il n'est connu qu'à l'état de dissolution. Soumis à l'évaporation, il est décomposé, soit par l'action de la chaleur, soit par celle de l'acide carbonique de l'atmosphère.

SULFOCYANURE DE MAGNÉSIUM. S^2CyMg.

On obtient le sulfocyanure de magnésium en décomposant le carbonate de magnésie par l'acide sulfocyanhydrique. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise avec difficulté.

MELLONURE DE MAGNÉSIUM. C^6Az^8Mg.

Le mellonure de magnésium cristallise sous la forme de fines aiguilles blanches, qui se précipitent lorsqu'on traite par une dissolution de mellonure de potassium une liqueur contenant du sulfate de magnésie.

SULFOCARBONATE DE MAGNÉSIE. $CS^2.SMg$.

On obtient le sulfocarbonate de magnésie en traitant le sulfocarbonate de baryte par du sulfate de magnésie. On filtre et on évapore la dissolution dans le vide ; le sel de magnésie ainsi desséché est d'un jaune citron pâle, amorphe. Le

sulfocarbonate de magnésie est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune foncé et à laquelle il communique une saveur poivrée.

SULFOTELLURATE DE MAGNÉSIE. $TeS^3.(SMg)^3$.

Le sulfure de tellure forme, avec le sulfure de magnésium, une combinaison jaune, cristalline, soluble dans l'eau et l'alcool, que l'on obtient en décomposant le sulfate de magnésie par le sulfotellurate de baryte.

SULFOTELLURITE DE MAGNÉSIE. $TeS^2.SMg$.

On obtient ce sel par double décomposition avec la combinaison barytique et évaporation dans le vide; c'est une masse cristalline, jaune pâle, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

SULFARSÉNIATES DE MAGNÉSIE.

Le pentasulfure d'arsenic, S^5As, forme trois combinaisons avec le sulfure de magnésium. Le *pyrosulfarséniate* ou *sulfarséniate neutre*, $S^5As(SMg)^2$, s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arséniate de magnésie; il est soluble dans l'eau et l'alcool et constitue une masse jaune avec une apparence cristalline, inaltérable à l'air.

En traitant ce sel par le sulfhydrate de magnésie, on produit le *sulfarséniate normal*, $S^5As.(SMg)^3$; la liqueur, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux incolores et rayonnés, qui s'humectent dans l'air. L'alcool dédouble le sel normal en pyrosulfarséniate soluble et en un sel plus basique, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool.

Le *métalfarséniate*, $S^5As.SMg$, se forme par la calcination du pyrosulfarséniate; c'est une masse blanche, poreuse, infusible.

SULFARSÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

Quand on mélange des dissolutions alcooliques de sulfarséniates de magnésie et d'ammoniaque, il se forme un sel double, soluble dans l'eau, qui se présente en aiguilles cristallines, blanches et ténues. Sa solution dégage du sulfhydrate d'ammoniaque par l'ébullition.

SULFARSÉNITE ET HYPOSULFARSÉNITE DE MAGNÉSIE.

Le *pyrosulfarsénite de magnésie*, $AsS^3.(SMg)^2$, est soluble et se dessèche sans cristalliser. Repris par l'eau, il abandonne de l'*hyposulfarsénite*, $AsS^2.SMg$, brun rouge, insoluble.

PHOSPHURE DE MAGNÉSIUM. $PhMg^3$.

Le phosphure de magnésium est dur, cassant, infusible au rouge, d'un gris d'acier; sa cassure est fibreuse et cristalline avec un éclat métallique. On le prépare en faisant agir du phosphore fondu sur le magnésium chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, ou en chauffant du phosphore rouge avec de la limaille de magnésium; la réaction est très vive.

Le phosphure de magnésium décompose l'eau et les acides en donnant de l'hydrogène phosphoré et de la magnésie ou le sel correspondant. Il se décompose à l'air humide (Parkinson, *Chem. Soc.* (2), t. V, p. 117).

ARSÉNIURE DE MAGNÉSIUM.

L'arséniure de magnésium se forme quand on chauffe au rouge, dans de l'hydrogène, un mélange d'arsenic et de magnésium en limaille. Sa formule paraît être $AsMg^3$. Il est brun, peu fusible, à cassure grenue, à faible éclat métallique, et se délite à l'air (Parkinson, *loc. cit.*).

SILICIURE DE MAGNÉSIUM.

Pour préparer le siliciure de magnésium, on pulvérise dans un mortier chaud le mélange suivant :

Chlorure de magnésium fondu....	40	grammes
Hydrofluosilicate de soude sec....	35	—
Chlorure de sodium............	10	—

On ajoute à ce mélange 20 grammes de sodium coupé en petits morceaux; puis on verse le tout dans un creuset de Hesse chauffé au rouge; on donne un fort coup de feu, et, quand les crépitations ont cessé, on retire le creuset et on le laisse refroidir. On peut substituer au chlorure de magnésium du chlorure double de sodium et de magnésium et à l'hydrofluosilicate de soude un mélange de cryolithe et de silicate de soude.

On trouve dans le creuset une masse gris noirâtre fondue, remplie de globules et de lamelles d'un éclat métallique. Cette matière, dont la composition est Si^4Mg^9, paraît constituer deux siliciures de magnésium mélangés de silicium. L'un de ces siliciures, $SiMg^3$, fournit de l'hydrogène silicié; l'autre, Si^2Mg^3, fournit de l'hydrogène et du protoxyde de silicium, par l'action de l'acide chlorhydrique (Woehler, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LIV, p. 218).

On peut encore préparer le siliciure de magnésium au moyen d'un mélange de :

Chlorure de sodium...........	2 1/2	grammes
Hydrofluosilicate de soude	7	—
Magnésium en petits fragments..	2 1/2	—

On introduit ce mélange dans un creuset de Hesse, au fond duquel est disposée une couche de chlorure de sodium fondu et pulvérisé; on le recouvre d'une couche du même sel; puis on chauffe dans un fourneau à vent. Quand la réaction est terminée, on retire le creuset du feu, on remue le contenu avec une spatule d'argile, on couvre et on laisse refroidir.

Le culot métallique obtenu par ce procédé est un mélange de magnésium et de siliciure de magnésium, dont on sépare le métal par une solution étendue de sel ammoniac. Le siliciure de magnésium, qui reste en cristaux, n'est attaqué qu'à chaud par le sel ammoniac, en donnant de l'hydrogène silicié (Geuther, *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. VI, p. 196).

AZOTATES DE MAGNÉSIE.

Préparation et propriétés. — On prépare l'azotate neutre de magnésie en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide azotique. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, déliquescents, à 6 équivalents d'eau, solubles dans l'eau et dans l'alcool à 85°; il peut même se combiner avec ce dernier liquide.

Quand on chauffe l'azotate neutre de magnésie, il fond dans son eau de cristallisation, puis il la perd, mais en dégageant en même temps de l'acide nitrique et plus tard de l'acide hypoazotique. En prenant des précautions particulières, on arrive à obtenir un liquide sirupeux qui se maintient facilement en surfusion et qui se prend brusquement en masse avec un vif dégagement de chaleur; c'est un nouvel hydrate, $AzO^5.MgO.3HO$. La chaleur le décompose : il se dégage d'abord des fumées très acides, mélangées bientôt d'acide hypoazotique, et il se forme un sous-azotate $AzO^5.4MgO$, que l'eau sépare aisément de la masse totale, sous la forme de paillettes blanches et nacrées. Ce sous-sel se décompose sans fondre, en laissant de la magnésie. Si l'on s'arrête, dans la décomposition du nitrate neutre, au moment où apparaissent les premières bulles d'acide hypoazotique et qu'on dissolve la masse dans l'acide azotique monohydraté, on obtient une liqueur qui abandonne par le refroidissement de beaux cristaux prismatiques, extrêmement avides d'eau, et qui sont un nouvel hydrate, $AzO^5.MgO.2HO$ (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXXIX, p. 641).

État naturel. — L'azotate neutre de magnésie existe dans les eaux mères des salpêtres impurs. Il a été trouvé par Berzélius dans les eaux des fontaines de Stockholm.

Usages. — On a proposé d'appliquer le nitrate de magnésie à l'épaillage chimique des tissus. Ce sel désorganise la cellulose et le ligneux, pourvu que le tissu, essoré après imbibition, soit ensuite porté dans une étuve à une température d'environ 140°; la laine au contraire n'est pas attaquée.

AZOTATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN

L'azotate d'ammoniaque peut se combiner à l'azotate de magnésie pour former un sel double, qui cristallise en fines aiguilles légèrement déliquescentes. Ce sel est fusible; il se décompose avec incandescence si on le chauffe brusquement. Il est soluble dans 10 p. d'eau froide; sa solution aqueuse dégage de l'ammoniaque par l'action de la magnésie.

AZOTATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE..

Quand on mélange deux solutions concentrées d'azotate de chaux et d'azotate de magnésie, il se précipite un azotate double.

AZOTITE DE MAGNÉSIE.

L'azotite de magnésie forme une masse lamelleuse déliquescente, qui se décompose en dégageant du bioxyde d'azote à 100°. Il est soluble dans l'alcool absolu.

PERCHLORATE DE MAGNÉSIE. $ClO^7.MgO$.

Le perchlorate de magnésie cristallise en longues aiguilles déliquescentes, solubles dans l'alcool anhydre.

CHLORATE DE MAGNÉSIE. $ClO^5.MgO.6HO$.

On obtient ce sel par double décomposition, en versant une dissolution de chlorate de potasse concentrée et bouillante dans une dissolution d'hydrofluosilicate de magnésie. Par l'évaporation de la solution, et après dessication dans le vide, il reste une masse feuilletée, déliquescente, soluble dans l'alcool. Ce sel renferme 6 équivalents d'eau et fond à 40° dans son eau de cristallisation; à 120°, il perd de l'eau, du chlore et de l'oxygène (Wæchter).

HYPOCHLORITE DE MAGNÉSIE. $ClO.MgO$.

Quand on soumet de l'hydrate de magnésie en suspension dans l'eau à l'action du chlore, on obtient de l'hypochlorite de magnésie à l'état de dissolution; cette solution se décompose peu à peu en donnant du chlorate et du chlorure.

L'hypochlorite de magnésie est un décolorant plus rapide et moins dangereux à employer que le chlorure de chaux.

BROMATE DE MAGNÉSIE. $BrO^5.MgO.6HO$.

Le bromate de magnésie cristallise en octaèdres réguliers, solubles dans 1,4 p. d'eau froide, efflorescents et fusibles dans leur eau de cristallisation qu'ils ne perdent complètement que vers 200°. Calciné, ce sel laisse un résidu de magnésie.

On prépare le bromate de magnésie en traitant une dissolution de bromate de potasse par l'hydrofluosilicate de magnésie.

HYPOBROMITE DE MAGNÉSIE.

En présence du brome, la magnésie se dissout dans l'eau et donne une solution jaunâtre, qui bleuit puis décolore le tournesol, et de laquelle les acides libres séparent du brome. Cette solution paraît renfermer l'hypobromite de magnésie.

PERIODATES DE MAGNÉSIE.

Quand on dissout du carbonate de magnésie dans de l'acide periodique, on obtient de petits octaèdres peu solubles dans l'eau, solubles dans un excès d'acide, qui ont pour formule $IO^7.(MgO)^2.12HO$. D'après Langlois, 9 équivalents d'eau se dégagent à 100°; suivant Rammelsberg, ce sel renferme 15 équivalents d'eau qu'il perd à 200°.

Par l'évaporation des eaux mères, on produit le *periodate normal*, $IO^7.MgO.10HO$, sel très soluble et à réaction acide.

Il existe un troisième periodate, $IO^7.(MgO)^4$, à 6 ou 9 équivalents d'eau, que l'on prépare en saturant l'acide periodique par du carbonate de magnésie, ou par double décomposition avec le periodate de potasse.

Ces sels donnent à la calcination un résidu de magnésie avec un peu d'iodure (Langlois, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIV, p. 268; — Rammelsberg, *Deutsch. Chem. Gesell.*, 1868, p. 131).

IODATE DE MAGNÉSIE. $IO^5.MgO.4HO$.

L'iodate de magnésie se présente sous la forme de petits cristaux brillants, clinorhombiques, solubles dans 9,43 p. d'eau à 15° et dans 3,04 p. à 100°. Soumis à l'action de la chaleur, il perd une partie de son eau de cristallisation; sa composition correspond alors à $(IO^5.MgO)^6.HO$; à 210°, il se déshydrate complètement (Millon).

SULFATE DE MAGNÉSIE. ^{3}SO. MgO.

SO^3	40,00	66,67
MgO	20,00	33,33
	60,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le sulfate de magnésie, le plus important de tous les sels magnésieux, est incolore, d'une saveur à la fois amère et salée, insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau. 100 p. d'eau dissolvent à 0° 25,76 de sel anhydre, à 14°,5, 32,76 et à 97°, 72,6.

Le sulfate de magnésie prend différentes quantités d'eau de cristallisation; en faisant varier la température à laquelle il cristallise, ou en chauffant légèrement des cristaux obtenus à froid, on peut produire des hydrates qui contiennent 1, 2, 5, 6, 7 et 12 équivalents d'eau.

Le sel qui cristallise à la température ordinaire a pour formule $SO^3.MgO.7HO$; il se présente alors en prismes transparents ou en aiguilles appartenant au type orthorhombique. Quand il se dépose d'une solution sursaturée, il forme des tables rhomboédriques, plus solubles que les cristaux précédents. Enfin il peut critalliser dans le type clinorhombique, au moins quand il accompagne le sulfate de fer, et il serait ainsi trimorphe (Marignac, *Ann. des mines* (5), t. XII). D'après quelques chimistes, ce sel n'aurait que deux formes cristallines.

Une solution saturée de sulfate de magnésie, cristallisée à la température de 0°, fournit des cristaux à 12 équivalents d'eau, dont 5 sont chassés par une légère élévation de température.

Quand la cristallisation a lieu à chaud, le sel contient 6 équivalents d'eau. On peut aussi obtenir ce sulfate en chauffant légèrement le sulfate ordinaire, ou en faisant cristalliser à froid la solution sursaturée de ce dernier.

On obtient le sulfate, $(SO^3.MgO)^4.7HO$, en exposant à 100° dans le vide le sel à 7 équivalents d'eau. Quand ce premier hydrate est abandonné au contact de l'air, il reprend de l'eau et donne les deux hydrates : $(SO^3.MgO)^4.9HO$; $(SO^3.MgO)^2.5HO$. (Jacquelain).

Le sulfate de magnésie anhydre s'échauffe avec l'eau et absorbe l'humidité de l'air en fournissant le sel à 7 équivalents d'eau.

Le sulfate ordinaire, $SO^3.MgO.7HO$, est peu altérable dans un air sec et chaud. Chauffé, il subit successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée; à 132°, il retient un équivalent d'eau qu'il ne perd qu'à 210°. Il commence à se décomposer comme le sulfate de chaux, à la chaleur blanche, pour abandonner tout son acide sulfurique à la température de la fusion du fer.

Le sulfate de magnésie est décomposé par le sel marin, en présence de l'eau et sous l'influence d'une basse température, en sulfate de soude et chlorure de magnésium. C'est cette réaction importante qui permet de retirer le sulfate de soude des eaux mères des marais salants.

Quand l'opération a lieu à chaud, il se produit encore du sulfate de soude et du chlorure de magnésium; mais ce dernier sel se décompose en outre en magnésie et acide chlorhydrique. On a proposé d'utiliser cette réaction pour la

fabrication de l'acide chlorhydrique, du sulfate de soude, du chlore et de l'acide nitrique (Ramon de Luna, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t.XLI, p. 97).

Le sulfate de magnésie du commerce est généralement impur; il renferme du chlorure de magnésium et du sulfate de fer; on peut séparer ce dernier sel en faisant bouillir la solution avec de la magnésie calcinée.

État naturel. — Le sulfate de magnésie existe en dissolution dans les eaux de la mer et se concentre dans les eaux mères des salines. Il se trouve aussi dans certaines sources minérales, auxquelles il communique des propriétés purgatives; telles sont les eaux d'Epsom, en Angleterre, de Sedlitz, en Bohême, etc. On l'appelle souvent *sel d'Epsom, sel de Sedlitz, sel d'Angleterre, sel amer, epsomite.*

On explique la formation naturelle du sulfate de magnésie en admettant que des eaux, en passant sur du sulfate de chaux, dissolvent une certaine quantité de ce sulfate qui, agissant ensuite sur les roches dolomitiques, produit du sulfate de magnésie et du carbonate de chaux.

Cette explication peut être vérifiée par une expérience directe : une eau saturée de sulfate de chaux, que l'on fait passer plusieurs fois sur une couche de calcaire magnésien pulvérisé, se charge de sulfate de magnésie et dépose du carbonate de chaux. Mais une réaction inverse a lieu quand on chauffe du carbonate de chaux avec une dissolution de sulfate de magnésie, dans un tube scellé aux deux bouts, à une température de 200°. Certains dépôts naturels de carbonate de magnésie ont pu être formés dans des circonstances analogues.

Le sulfate de magnésie se rencontre dans plusieurs localités, et notamment à Calatayud (Espagne), à Fitou (Aude), sous la forme de masses fibreuses encaissées dans du gypse. Certains échantillons de ce minéral sont formés de fibres soyeuses comme l'amiante. Le sulfate de magnésie de Fitou renferme de la chaux, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

Magnésie	16,20
Chaux	2,10
Acide sulfurique	34,07
Eau	47,20
	99,57

Sa formule est $SO^3.MgO.6\,HO$.

On trouve, dans la partie supérieure du gisement salin de Stassfurt (Prusse), de petites couches continues et régulièrement stratifiées d'un sulfate de magnésie monohydraté, $SO^3.MgO.HO$, auquel on a donné le nom de *kieserite*. Ce minéral est amorphe, blanc grisâtre, demi-transparent; il se trouble et s'altère promptement à l'air, en se transformant partiellement en carbonate. Il est toujours mélangé dans le gisement à une petite proportion de chlorure de magnésium, qui lui communique une déliquescence qu'il ne possède pas à l'état de pureté.

Préparation industrielle. — On prépare en grand le sulfate de magnésie en traitant le carbonate de magnésie, ou mieux la dolomie (carbonate double de

chaux et de magnésie), par l'acide sulfurique. Le sulfate de chaux peu soluble se sépare facilement du sulfate de magnésie, que l'on purifie ensuite par cristallisation. On utilise généralement l'acide carbonique qui se dégage pour la fabrication du bicarbonate de soude.

On peut encore préparer le sulfate de magnésie en lessivant le produit du grillage des schistes magnésiens et pyriteux. Pour purifier le sulfate obtenu, on le soumet à une légère calcination, on reprend par de l'eau, on fait bouillir avec de la magnésie calcinée, puis on fait cristalliser les liqueurs filtrées.

Usages. — Le sulfate de magnésie est utilisé en médecine comme purgatif, à la dose de 30 à 50 grammes. On a proposé l'emploi de ce sel, préalablement à l'addition de la chaux, pour la défécation des jus sucrés. La kieserite donne un sulfate de magnésie très estimé de la verrerie parce qu'il est exempt de fer; on s'en sert aussi pour la préparation du sulfate de baryte ou *blanc fixe*.

SULFATE ACIDE DE MAGNÉSIE.

Le sulfate de magnésie sec se dissout dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique, en donnant un sel acide. On isole ce sel en saturant à chaud de l'acide sulfurique concentré avec du sulfate neutre; par le refroidissement, il se sépare des tables hexagonales très avides d'eau, qui ont pour composition : $(SO^3)^2.MgO.HO$ (Schiff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 115).

Il peut se produire, dans les mêmes circonstances, un autre sulfate plus acide, $(SO^3)^4.MgO,3HO$, qui se dépose en cristaux aplatis et brillants (Schultz, *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, p. 137).

SULFATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

Le sulfate double de potasse et de magnésie, $(SO^3.KO).(SO^3.MgO).6HO$, se dépose dans les eaux mères des marais salants; il cristallise en grands prismes transparents du type clinorhombique; sa densité est de 1,995.

Dans le traitement industriel des sels magnésiens de Stassfurt, il se produit un sulfate double de même composition.

Ce sel double peut être employé comme engrais ou pour la préparation du sulfate de potasse.

SULFATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

Ce sel, qui a pour formule $(SO^3.NaO).(SO^3.MgO).6HO$, cristallise en prismes rhomboïdaux à arêtes et à sommets tronqués, perdant leur eau sans fondre, et solubles dans 3 parties d'eau.

Le sulfate de soude et le sulfate de magnésie se trouvent souvent mélangés en-

semble, dans la nature, en proportions variées. La *blœdite* d'Ischel (Autriche), qui forme des fibres grossières d'un rouge brique, est un mélange à proportions définies qui se rapproche de la formule $(SO^3.NaO).(SO^3.MgO).5HO$.

SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

Le sulfate ammoniaco-magnésien, $(SO^3.AzH^3.HO).(SO^3.MgO).6HO$, est analogue au sel double de potasse et de magnésie. Il cristallise dans le même système et perd entièrement son eau de cristallisation à 132° ; sa densité est de 1,680. Il est moins soluble que les sels simples qui le composent.

SULFATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

En faisant une bouillie épaisse avec deux équivalents de kieserite et un équivalent de chaux, le mélange se prend en masse, la température s'élève et il se forme un sel double, $(SO^3.CaO).(SO^3.MgO).MgO$. Ce produit, soumis à la calcination et gâché avec de l'eau, donne une masse compacte dont la dureté est intermédiaire entre celles du marbre et du plâtre et qui résiste jusqu'à un certain point à l'humidité (Grüneberg, *Soc. chim. de Berlin*, octobre 1872).

SULFATE DE POTASSE, DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE

Dans les mines de sel d'Ischel (Autriche), de Stassfurt (Prusse), on trouve un sulfate multiple de chaux, de potasse et de magnésie, qui se rapproche de la *polyhalite* et qui a pour formule $(SO^3.KO).(SO^3.MgO).(SO^3.CaO)^2.2HO$. A Berchtesgaden (Salzbourg), le sulfate de potasse est remplacé par du sulfate de soude.

HYPOSULFATE DE MAGNÉSIE. $S^2O^5.MgO.6HO$.

L'hyposulfate, ou *dithionate de magnésie*, se présente en prismes à six pans, inaltérables à l'air, solubles dans 0,85 p. d'eau froide. Il fond dans son eau de cristallisation et laisse après calcination un résidu de sulfate.

SULFITE DE MAGNÉSIE. $SO^2.MgO.6HO$.

Le sulfite de magnésie est blanc, peu soluble dans l'eau et possède une saveur terreuse avec un arrière-goût sulfureux. Il est soluble dans l'acide sulfureux : cette dissolution abandonne, par l'évaporation, des cristaux transparents qui affectent la forme de prismes rhomboïdaux et qui perdent leur transparence à l'air par la formation de sulfate. Chauffé à l'abri de l'air, ce sel perd son eau de

cristallisation et donne une masse qui plus tard devient gommeuse; lorsque la température s'élève, l'acide sulfureux se dégage complètement et il reste de la magnésie pure.

SULFITE DE MAGNÉSIE ET D'AMMONIAQUE.

On prépare un sulfite ammoniaco-magnésien $(SO^2.AzH^3.HO).(SO^2.MgO).12HO$, en dissolvant à froid de la magnésie dans du sulfite d'ammoniaque; ce sel se présente en cristaux transparents, peu solubles, du type clinorhombique. Si l'on opère à chaud, la magnésie déplace toute l'ammoniaque.

HYPOSULFITE DE MAGNÉSIE. $S^2O^2.MgO.6HO$.

Propriétés. — L'hyposulfite, ou *thiosulfate de magnésie*, cristallise en petits primes rectangulaires terminés par les faces de l'octaèdre. Ce sel se conserve sans altération au contact de l'air; à 170°, il perd environ la moitié de son eau de cristallisation et se décompose à une température plus élevée en dégageant du soufre et de l'acide sulfureux et laissant comme résidu un mélange composé de magnésie, de sulfate et de sulfite de magnésie. Il est soluble dans l'eau.

Préparation. — On obtient l'hyposulfite de magnésie en ajoutant de l'acide sulfureux à une solution de sulfure de magnésium jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, ou en faisant bouillir avec de la fleur de soufre une dissolution de sulfite de magnésie dans l'acide sulfureux, ou bien encore par double décomposition avec le thiosulfate de baryte.

HYPOSULFITE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

L'hyposulfite double de potasse et de magnésie, $(S^2O^2.KO).(S^2O^2.MgO).6HO$, se présente en cristaux hygroscopiques, du système régulier, quand on évapore un mélange des deux hyposulfites.

SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIE. $SeO^3.MgO$.

Le séléniate de magnésie présente une grande analogie avec le sulfate de magnésie par sa forme cristalline, sa solubilité et toutes ses autres propriétés.

SÉLÉNITES DE MAGNÉSIE.

L'acide sélénieux forme deux combinaisons avec la magnésie. Le *sélénite neutre*, $SeO^2.MgO$, est peu soluble dans l'eau; il cristallise en petits prismes à quatre

pans ou en petites tables quadrangulaires renfermant de l'eau de cristallisation. Chauffé au rouge, il n'entre pas en fusion, mais acquiert un éclat semblable à celui de l'émail et attaque le verre qu'il remplit d'une quantité de bulles. On le prépare en décomposant le carbonate de magnésie par l'acide sélénieux.

Le *bisélénite* ou *anhydrosélénite*, $(SeO^2)^2.MgO$, forme une masse molle, déliquescente, incristallisable, qu'on obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide sélénieux et enlevant l'excès d'acide par l'alcool (Berzélius).

TELLURATES DE MAGNÉSIE.

Le *tellurate neutre de magnésie*, $TeO^3.MgO$, est un sel blanc, floconneux, plus soluble dans l'eau que les autres tellurates alcalino-terreux. Le *tellurate acide*, $(TeO^3)^2.MgO$, plus soluble que le précédent, s'obtient par double décomposition avec le sel correspondant de soude (Berzélius).

TELLURITES DE MAGNÉSIE.

Le *tellurite neutre de magnésie* est blanc, floconneux, soluble; on l'obtient en mélangeant des solutions concentrées de tellurite de soude et d'un sel de magnésie. La dissolution se trouble au contact de l'air et se transforme en carbonate et en *quadritellurite de magnésie* (Berzélius).

CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE. $CO^2.MgO$.

CO^2......	22,00	52,38
MgO......	20,00	47,62
	42,00	100,00

État naturel. — Le carbonate neutre de magnésie se trouve dans la nature à l'état amorphe et quelquefois cristallisé; les minéralogistes lui donnent le nom de *giobertite.*

Le minéral cristallisé n'est connu que dans un petit nombre de localités : à Snarum (Norvège), à Traverselle (Piémont), les cristaux sont engagés dans la serpentine ou le schiste talqueux; à Gannhof (Saxe), dans le mélaphyre; au Salzburg, dans le gypse. Les cristaux ont la forme rhomboédrique et présentent trois clivages également faciles, parallèles aux faces du rhomboèdre, dont l'angle est de 107° 30′ à 107° 32′.

Les masses compactes forment des couches ou des filons au milieu du gneiss, des grauwackes, des schistes talqueux ou des serpentines en Autriche, en Styrie, dans le Tyrol, en Silésie, en Grèce, etc.

La giobertite n'est jamais complètement pure. Les cristaux les mieux définis contiennent presque toujours une petite quantité de protoxydes de fer et de manganèse qui remplacent une proportion correspondante de magnésie. La gio-

bertite terreuse renferme quelquefois des proportions variables de silice et d'eau ; on la désigne alors sous le nom de *baudissérite* ou *magnesie carbonatée silicifère*.

Propriétés. — Le carbonate de magnésie naturel a pour densité 3,056. Pulvérisé et humecté d'eau, il présente une réaction alcaline, de même que le sel préparé.

Ce sel est très peu soluble dans l'eau ; mais sa solubilité peut être considérablement augmentée par la présence de certaines substances. Ainsi un litre d'eau renfermant 60 grammes de sulfate de magnésie dissout jusqu'à 5 grammes de carbonate ; cette solution se trouble par la chaleur, mais s'éclaircit de nouveau par le refroidissement.

Le carbonate neutre de magnésie, de même que les carbonates basiques, se dissout facilement dans une eau chargée d'acide carbonique, en proportion d'autant plus grande que la pression est plus élevée. Sous la pression d'une atmosphère, il faut 761 parties d'eau pour dissoudre 1 partie de carbonate ; à 6 atmosphères, il suffit de 76 parties d'eau (Wagner, *J. prakt. Chem.*, CII, 233). Cette solution a une réaction alcaline et une saveur amère ; elle se trouble à 75°, mais s'éclaircit de nouveau par le refroidissement. A la longue, une partie de l'acide carbonique se dégage lentement, et il se dépose de beaux cristaux hexaèdres, transparents, qui ont pour formule $CO^2.MgO.3HO$; ces cristaux sont inaltérables à l'air et résistent à l'action de l'eau bouillante.

Si la température à laquelle se décompose cette dissolution est très basse, les cristaux tabulaires qui se déposent ont pour formule $CO^2.MgO.5HO$. Ils sont beaucoup plus altérables que les précédents ; ils s'effleurissent à l'air et commencent à perdre de l'acide carbonique à 70°. L'eau bouillante les transforme rapidement en une poudre grenue $(CO^2)^4.(MgO)^5.5HO$, qui, en perdant de nouveau de l'acide carbonique par l'action prolongée de l'eau et de la chaleur, donne de la *magnésie blanche* $(CO^2)^3.(MgO)^4.4HO$.

Le carbonate anhydre de magnésie ne commence à perdre son acide carbonique qu'au delà de 300° ; il se décompose partiellement par l'ébullition avec l'eau.

Ce sel est dissous par les borates alcalins à froid ; il se sépare de la dissolution à chaud pour disparaître de nouveau à froid (Wittstein, *Arch. Pharm.* (3), 6, 40).

Préparation. — Quand on évapore à chaud, dans un courant continu d'acide carbonique, la dissolution de bicarbonate de magnésie, elle laisse déposer de petits cristaux de carbonate neutre et anhydre qui ont la forme de l'aragonite (Rose). On obtient des cristaux rhomboédriques, lorsqu'on maintient à 150° la même solution dans un vase très résistant, muni d'un bouchon poreux qui laisse échapper lentement l'acide carbonique ; ces cristaux sont à peine attaquables par les acides affaiblis (de Sénarmont).

On peut encore préparer le carbonate de magnésie anhydre en décomposant le carbonate de chaux par le chlorure de magnésium (Marignac) ou le carbonate de soude par le sulfate de magnésie dans un tube fermé aux deux bouts et chauffé à 160° (de Sénarmont).

Usages. — La giobertite a reçu depuis quelques années des applications variées. Ainsi, elle sert à préparer du sulfate de magnésie et à obtenir de l'acide carbonique pur et sans odeur. On l'emploie pour la fabrication de briques et de matériaux réfractaires, et elle pourrait de plus être utilisée pour des mortiers hydrauliques résistant à l'eau de mer. Enfin, mise dans les chaudières à vapeur qui sont alimentées par les eaux sulfatées acides sortant des mines, elle neutralise leur acide sans donner, comme la chaux, un dépôt pierreux sur les parois.

BICARBONATE TRIMAGNÉSIQUE. $(CO^2)^2.(MgO)^3.3HO$.

On obtient ce sel en petits cristaux grenus en précipitant le sulfate de magnésie par un grand excès de carbonate de soude, faisant bouillir jusqu'à ce que le précipité cristallise, puis faisant encore bouillir avec de l'eau pure (Fritsche, *Poggend.Ann.*, t. XXXVII, 310). On peut l'assimiler à un sel double dans lequel 1 équivalent d'eau jouerait le rôle d'un équivalent d'acide et lui donner pour formule $(MgO.CO^2)^2.(MgO.HO).2HO$.

TRICARBONATE TÉTRAMAGNÉSIQUE. $(CO^2)^3.(MgO)^4.4HO$.

$3CO^2$.....	66,00	36,26
$4MgO$.....	80,00	43,96
$4HO$......	36,00	19,78
	182,00	100,00

Propriétés. — Ce sel, plus connu sous le nom de *magnésie blanche* des pharmaciens, ou *magnesia alba*, se trouve dans le commerce sous forme de gros pains rectangulaires, blancs et légers.

Il est plus soluble à froid qu'à chaud. Pour dissoudre 1 partie de magnésie blanche, il faut 2500 parties d'eau à 18°, et 9000 parties d'eau bouillante (Fyffe). Les sels ammoniacaux favorisent cette dissolution ; aussi il ne se forme pas du tout ou presque pas de sous-carbonate de magnésie quand on ajoute du carbonate d'ammoniaque à un sel de magnésie. Les sels ammoniacaux empêchent également la précipitation à froid de la magnésie par les carbonates alcalins ; si l'on veut, dans ce cas, obtenir cette précipitation, il est indispensable de faire bouillir la solution jusqu'à expulsion complète de l'ammoniaque.

Ce sel ne paraît pas s'altérer par une ébullition prolongée avec l'eau.

On peut le considérer comme un sel double $(CO^2.MgO)^3.(MgO.HO).3HO$, dans lequel 1 équivalent d'eau remplirait le rôle d'un équivalent d'acide.

Préparation. — On prépare la magnésie blanche en faisant bouillir une dissolution d'un sel de magnésie, chlorure ou sulfate, avec un léger excès de carbonate de potasse ; il se dégage de l'acide carbonique et toute la magnésie se précipite à l'état de sel basique. Après avoir lavé ce précipité, on l'introduit dans des moules de bois, où on le fait sécher.

Si cette double décomposition se faisait à froid, il resterait dans la liqueur une quantité très notable de magnésie à l'état de bicarbonate, et le précipité obtenu aurait pour composition $(CO^2)^4.(MgO)^5.10HO$. Chauffé vers 100° avec de l'eau privée d'acide carbonique, ce précipité perd d'abord 5 équivalents, puis, par une ébullition prolongée, il se change en tricarbonate tétramagnésique, $(CO^2)^3.(MgO)^4.4HO$.

Ces réactions expliquent pourquoi la composition de la magnésie blanche du commerce n'est pas constante; elle varie avec la durée de l'ébullition et correspond plus généralement à la formule $(CO^2)^4.(MgO)^5.5HO$.

On peut, pour la préparation de ce sel, utiliser les eaux minérales chargées de sulfate de magnésie, comme en Bohême et en Angleterre, ou les eaux mères des marais salants qui contiennent de la magnésie à l'état de chlorure et de sulfate.

Le *procédé Pattinson* consiste à cuire la dolomie à la façon du gypse, puis à soumettre le mélange de magnésie et de carbonate de chaux ainsi obtenu à l'action de l'acide carbonique sous pression. Il se forme une dissolution de bicarbonate de magnésie, que l'on sépare du carbonate de chaux par décantation et que l'on porte à ébullition par un courant de vapeur d'eau. Dans ces conditions, il se dépose de la magnésie blanche avec l'aspect et la légèreté de celle que donne le procédé ordinaire du carbonate alcalin (*Bull. Soc. d'encouragement*, 1873).

État naturel. — On a rencontré à Hoboken, dans le New-Jersey, un minéral en aiguilles déliées, recouvrant la magnésie hydratée et présentant la composition suivante:

Acide carbonique	36,82
Magnésie	42,41
Oxyde de fer	1,66
Eau	18,53
Silice	0,57
	99,99

Ce minéral, auquel on a donné le nom d'*hydro-magnésie* ou *lancastérite*, est probablement un mélange de magnésie et de sous-carbonate, car il est impossible de représenter par une formule simple les nombres donnés par les analyses.

Usages. — La magnésie blanche est fréquemment employée en pharmacie pour la préparation de la magnésie et pour l'imitation de certaines eaux minérales acidulées. Elle entre dans la plupart des formules officinales de *poudres* et de *tablettes absorbantes* usitées contre les aigreurs de l'estomac et autres dérangements chroniques des fonctions digestives.

CARBONATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

Le chlorure de magnésium, mis en digestion avec un excès de bicarbonate de

potasse, donne, après quelques jours, des cristaux volumineux dont la forme est celle d'un prisme rhomboïdal très oblique. C'est un carbonate double de potasse et de magnésie, dont la composition est représentée par la formule $(CO^2.KO).(CO^2.MgO)^2.9HO$.

Ces cristaux ne peuvent se dissoudre dans l'eau sans se décomposer. Chauffés à 100°, ils deviennent opaques; à une température plus élevée ils perdent de l'acide carbonique, puis se décomposent complètement en laissant un mélange de magnésie et de carbonate de potasse neutre.

Quand on maintient à la température de 60 à 70° pendant douze à quinze heures un mélange de magnésie blanche et de bicarbonate de potasse, ou bien quand, dans la préparation précédente, on remplace le bicarbonate de potasse par le sesquicarbonate, on obtient un autre carbonate double $(CO^2.KO).CO^2.MgO).4HO$, très altérable par l'eau (Deville).

CARBONATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

On obtient un carbonate double de soude et de magnésie en faisant digérer à 70° de la magnésie blanche avec une solution de bicarbonate de soude. Ce sel est anhydre et a pour formule $(CO^2.NaO).(CO^2.MgO)$. Il cristallise en petits prismes hexagonaux, réguliers, pyramidés (Deville).

CARBONATE DE MAGNÉSIE ET D'AMMONIAQUE.

Quand on ajoute un grand excès de bicarbonate d'ammoniaque à une solution de sulfate de magnésie, il se forme des cristaux nacrés à une température très basse et une poudre grenue à la température ordinaire. Les cristaux ont pour formule $(CO^2.MgO).(CO^2.AzH^3.HO).5HO$; la poudre grenue est également un sel de la même composition, mais qui ne contient que 4 équivalents d'eau (Favre, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. X, p. 474).

Si l'on remplace le bicarbonate d'ammoniaque par le sesquicarbonate, on obtient un sel basique de la formule $(CO^2.MgO).(CO^2.AzH^3.HO)^2.4HO$, qui cristallise en rhomboèdres transparents. Ce sel est insoluble dans le carbonate d'ammoniaque, mais soluble dans l'eau; sa solution aqueuse se décompose par l'ébullition en abandonnant le carbonate d'ammoniaque et déposant le carbonate de magnésie (Guibourt).

CARBONATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

Le carbonate neutre de magnésie se combine avec le carbonate de chaux et forme un sel double très répandu dans la nature, connu sous les noms de *dolomie*, *chaux carbonatée magnésifère*, *spath perlé*. Il existe en cristaux parfaitement nets ou en masses dont la texture est saccharoïde, grenue, compacte ou terreuse.

Dolomie cristallisée. — La dolomie cristallise, comme la chaux carbonatée, sous un grand nombre de formes différentes, qui dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de 106°15'. Les cristaux se trouvent à peu près exclusivement dans des filons, dans les Alpes, dans le Piémont, en Cornouailles, au Mexique, etc. Ils se distinguent du carbonate de chaux cristallisé par une dureté un peu plus grande, par une densité plus forte (2,90) et principalement parce qu'ils font avec les acides étendus une effervescence beaucoup plus lente; c'est là du reste un caractère de la dolomie qui se retrouve dans toute les variétés de texture. Quelques cristaux bien nets ont une composition représentée par la formule $CO^2.CaO.CO^2.MgO$; mais dans la plupart, l'analyse indique la présence de protoxydes de fer et de manganèse. Un petit nombre de variétés offrent des compositions qui s'éloignent notablement de la composition normale; on peut interpréter les résultat des analyses par l'une des formules $(CO^2.CaO)^3.(CO^2.MgO)^2$ ou $(CO^2.CaO)^2.(CO^2.MgO)$.

Dolomie saccharoïde. — La dolomie saccharoïde, analogue au marbre pour son aspect, en diffère beaucoup par la texture : les grains sont des cristaux très nets qui ne sont pas enchevêtrés les uns dans les autres comme ceux du marbre. Cette variété existe dans les Alpes, dans les Pyrénées, etc., en masses considérables qui proviennent presque certainement du métamorphisme de bancs calcaires. Sa composition est la même que celle des cristaux de dimensions appréciables; cependant elle contient assez souvent, en mélange intime, une certaine quantité d'argile ferrugineuse.

Dolomie grenue. — La dolomie grenue affecte le genre de gisement de la dolomie cristalline; elle se trouve en outre en couches bien réglées dans la partie inférieure du lias et dans quelques parties des terrains jurassiques et crétacés; dans ces derniers gisements, elle ne paraît avoir éprouvé aucune altération depuis son dépôt. Les grains très petits ne sont pas nettement cristallisés; ils ont un éclat particulier, et la roche est presque toujours criblée de petites cavités qui lui donnent une apparence spéciale, et colorée en gris plus ou moins jaunâtre.

Dolomie compacte ou terreuse. — La dolomie à texture compacte ou terreuse forme, comme la précédente, des couches plus ou moins puissantes dans le lias; elle est assez fréquemment mélangée d'argile ferrugineuse, de sable quartzeux et de calcaire.

Les calcaires magnésiens et dolomitiques qui sont indiqués dans divers terrains stratifiés, doivent être considérés comme contenant, à l'état de mélange plus ou moins intime et régulier, du calcaire et de la dolomie; ils contiennent presque toujours du sable quartzeux, de l'argile, de l'oxyde de fer et quelquefois de l'oxyde de manganèse.

Usages. — Certaines variétés de dolomie mélée d'argile peuvent être employées pour la fabrication de la chaux hydraulique.

On prépare, avec la dolomie calcinée, des briques réfractaires qui servent au

garnissage intérieur des cornues, dans le procédé Thomas Gilchrist de déphosphoration des fontes.

RHODIZONATE DE MAGNÉSIE.

Ce sel est d'un rouge grenat; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

CROCONATE DE MAGNÉSIE.

Le croconate de magnésie cristallise en prismes pyramidés, solubles dans l'eau.

PHOSPHATE DE MAGNÉSIE BASIQUE.

Préparation et propriétés. — Le phosphate de magnésie basique s'obtient par précipitation des sels de magnésie par le phosphate basique de soude desséché, ou par l'action prolongée de l'eau bouillante sur le phosphate acide. Il a pour formule $PhO^5.3MgO.7HO$.

Ce sel, récemment précipité, se dissout à la longue dans 5000 parties d'eau; les sels alcalins augmentent un peu cette solubilité.

État naturel. — Le phosphate de magnésie basique se rencontre en petite quantité, mélangé avec le phosphate de chaux, dans les os des animaux, dans les semences de diverses espèces de graminées et dans certains calculs urinaires.

Combiné au chlorure et au fluorure de magnésium, il constitue un minéral très rare, appelé *wagnérite* ou *pleuroclase*, d'un jaune topaze, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques. Sa composition est exprimée par la formule $PhO^5.3MgO.(Cl,Fl)Mg$.

On a reproduit ce minéral artificiellement par la méthode que nous avons décrite pour la préparation de l'apatite; il a pour formule $PhO^5.(MgO)^3.ClMg$. Il a été également possible d'obtenir une *wagnérite de chaux*, que l'on n'a pas encore trouvée à l'état naturel, et dont la composition correspond à la formule $PhO^5.(CaO)^3.ClCa$.

PHOSPHATE NEUTRE DE MAGNÉSIE.

Préparation. — On prépare le phosphate neutre de magnésie, soit en versant goutte à goutte une dissolution d'acide phosphorique dans de l'acétate de magnésie, soit en mêlant des dissolutions chaudes et concentrées de phosphate de soude et de sulfate de magnésie. Ce sel se dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles hexagonales qui ont pour formule $PhO^5.(MgO)^2.(HO).14HO$.

Quand on fait digérer pendant plusieurs jours un excès de carbonate de magnésie avec de l'acide phosphorique, on obtient des cristaux renfermant neuf équivalents d'eau, et la liqueur filtrée, évaporée à 100°, laisse déposer de petits

cristaux très brillants de phosphate à $6\,HO$, paraissant appartenir au type anorthique (Debray).

Propriétés. — Les cristaux à quatorze équivalents d'eau sont efflorescents. A 100° ils perdent huit équivalents d'eau, puis les six autres à 175°. A une température plus élevée, le sel subit une modification isomérique et se transforme en pyrophosphate.

Le phosphate neutre de magnésie est très soluble dans les acides faibles, mais peu soluble dans l'eau. Il faut 322 parties d'eau froide pour dissoudre 1 partie de sel cristallisé; cette solution se trouble vers 50°, puis le sel se décompose à l'ébullition, et mieux vers 120°, en *phosphate acide* soluble et en phosphate de magnésie basique insoluble : $2[PhO^5 \cdot (MgO)^2.HO] = PhO^5.MgO.(HO)^2 + PhO^5.(MgO)^3$.

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

Préparation. — Le phosphate double d'ammoniaque et de magnésie s'obtient quand on traite une solution d'un sel magnésien par du phosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, ou bien par un phosphate soluble avec addition d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal. La précipitation n'est complète que si on ajoute un excès de phosphate et un excès d'ammoniaque; elle est facilitée par l'agitation, et elle ne se produit qu'après quelques heures si les solutions sont très étendues.

Propriétés. — Ce sel a pour formule $PhO^5.AzH^3.HO.(MgO)^2.12\,HO$; il cristallise en petits prismes quadrangulaires pointés, transparents. Dans le vide, il perd de l'eau et de l'ammoniaque. Exposé à la température rouge, il devient subitement incandescent, se décompose et laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est presque insoluble dans l'eau, qui n'en dissout que 0,019 pour 100, lorsqu'il est récemment précipité; il se dissout en proportion appréciable dans un certain nombre de solutions salines un peu concentrées, et complètement dans les acides, même dans l'acide acétique et dans l'acide carbonique.

Berzélius a indiqué un autre phosphate ammoniaco-magnésien $(PhO^5)^2.(AzH^3.HO)^2.(MgO)^2.(HO)^2.8\,HO$, qui se précipite sous forme de petites aiguilles quand on mélange des dissolutions bouillantes et concentrées de sulfate de magnésie et de phosphate d'ammoniaque. D'après plusieurs chimistes, ce sel double serait identique au précédent.

En faisant bouillir une dissolution d'un équivalent de sulfate de magnésie et d'un équivalent de phosphate d'ammoniaque, on obtient des cristaux cubiques de la formule $PhO^5.AzH^3.HO.(MgO)^2.2\,HO$. Ce sel se distingue du sel double à douze équivalents d'eau en ce qu'il est insoluble dans le citrate d'ammoniaque. Séché à 100°, il ne supporte aucun changement (Millot et Maquenne, *Bull. Soc. chim.* (2), 23, 238).

État naturel. — Le phosphate ammoniaco-magnésien existe dans le blé, dans l'urine humaine putréfiée, dans les calculs urinaires du cochon et dans quelques autres concrétions, notamment dans celles du cæcum du cheval.

L'urine, mêlée avec une dissolution de chlorure de magnésium et abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, laisse déposer environ 7 pour 100 de son poids de phosphate ammoniaco-magnésien (Boussingault). D'après M. Pellet (*Acad. des sc.*, 12 avril 1880) l'ammoniaque se trouve dans les végétaux principalement sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien ; on peut supposer que c'est à cet état que l'acide phosphorique et la magnésie pénètrent dans les plantes, car le phosphate ammoniaco-magnésien est soluble dans les liquides extraits des végétaux.

Ce sel, cristallisé en prismes orthorhombiques hémièdres, a été signalé sous le pavé de la ville de Hambourg et dans le guano de la baie de Saldanha (côte d'Afrique) ; on lui a donné le nom de *struvite*.

Usages. — Le phosphate ammoniaco-magnésien a été préconisé comme engrais. Dans l'analyse chimique, on produit ce sel pour le dosage de l'acide phosphorique ou de la magnésie.

PHOSPHATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

On prépare le phosphate double de potasse et de magnésie en dissolvant de la magnésie dans du phosphate acide de potasse. Au bout de quelques jours, le sel cristallise en aiguilles rhomboïdales de la formule $PhO^5.KO.(MgO)^2.12HO$. Il perd dix équivalents d'eau à 110° et le reste par la calcination.

PHOSPHATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

Ce sel s'obtient comme le précédent. Il cristallise en prismes microscopiques ; sa formule est $PhO^5.NaO.(MgO)^2.18HO$. Il perd seize équivalents d'eau à 110° (Schrœcker et Violet, *Ann. der Chim. u. Pharm.*, t. CXL, p. 229).

PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIE. $PhO^5.2MgO$.

On obtient ce sel par la calcination au rouge du phosphate neutre de magnésie ou du phosphate ammoniaco-magnésien, ou bien par la précipitation du pyrophosphate de soude par le sulfate de magnésie avec addition de carbonate d'ammoniaque.

Préparé par précipitation, il est d'abord amorphe, puis devient peu à peu cristallin, et renferme cinq équivalents d'eau ; par la calcination, il perd d'abord son eau et repasse avec incandescence de l'état cristallin à l'état amorphe. Il est assez soluble dans le carbonate d'ammoniaque en excès.

PHOSPHITE DE MAGNÉSIE. $PhO^3.(MgO)^2$.

On prépare le phosphite de magnésie en traitant la magnésie par l'acide phosphoreux. Ce sel exige 400 parties d'eau pour se dissoudre; cette dissolution l'abandonne par évaporation sous forme de croûtes cristallines à six équivalents d'eau. Soumis à l'action de la chaleur dans une cornue, il produit un dégagement de lumière, laisse un dépôt de phosphore et se trouve transformé en phosphate. Il s'unit au phosphite d'ammoniaque pour former un sel double cristallin, très peu soluble dans l'eau.

HYPOPHOSPHITE DE MAGNÉSIE.

L'hypophosphite de magnésie, $PhO.MgO.8HO$, cristallise en octaèdres réguliers, durs et volumineux, efflorescents, très solubles dans l'eau. On l'obtient en faisant bouillir l'oxalate de magnésie avec l'hypophosphite de chaux, filtrant et concentrant (H. Rose).

ARSÉNIATES DE MAGNÉSIE.

On connaît trois arséniates de magnésie : un *arséniate neutre*, $AsO^5.(MgO)^2.HO$, insoluble dans l'eau, cristallisable dans l'acide acétique; un *biarséniate*, $AsO^5.MgO$, très soluble, qui se présente sous l'aspect d'une masse gommeuse, et un *sous-arséniate*, $AsO^5.(MgO)^3.15HO$, que l'on obtient en précipitant la dissolution d'un sel de magnésie par le sous-arséniate de soude (Graham).

ARSÉNIATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN. $AsO^5.AzH^3.HO.(MgO)^2.12HO$.

On prépare ce sel en versant un sel de magnésie soluble dans une dissolution d'acide arsénique rendue préalablement ammoniacale. Il se dépose, au bout de quelques instants, de petits cristaux qui exigent plus de 600 parties d'eau pour se dissoudre. Calciné, ce sel se transforme en *pyroarséniate de magnésie*.

On a proposé l'emploi de l'arséniate ammoniaco-magnésien pour séparer l'acide arsénique de l'acide arsénieux. Ce dernier acide ne forme pas en effet de sel double avec l'ammoniaque et la magnésie (Levol).

ARSÉNIATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

La *pikropharmacolite* est un arséniate de chaux renfermant de la magnésie à l'état de combinaison; elle ne se trouve qu'en globules fibreux rayonnés ou

même en masses terreuses. Voici la composition de la pikropharmacolite de Riechelsdorff, d'après Stromeyer :

Acide arsénique	46,971
Chaux	24,646
Magnésie	3,218
Oxyde de cobalt	0,998
Eau	23,977
	99,810

ARSÉNITE DE MAGNÉSIE. $AsO^3.(MgO)^2$.

L'arsénite de magnésie est une poudre blanche que l'on obtient en décomposant un sel de magnésie par un arsénite alcalin. L'acide arsénieux que l'on fait passer sur de la magnésie caustique est absorbé, sans qu'il se produise de l'acide arsénique et de l'arsenic métallique (Berzélius). Ce sel, séché à 205°, se transforme en *pyroarsénite* (Bloxam).

BORATES DE MAGNÉSIE.

L'acide borique se combine avec la magnésie en plusieurs proportions.

1° Le *borate tribasique*, $BO^3.(MgO)^3$, que l'on appelle aussi *borate normal* ou *orthoborate*, se produit quand on maintient à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de magnésie et d'acide borique en excès. L'excès d'acide se volatilise peu à peu et abandonne des cristaux radiés, à aspect nacré, très difficilement fusibles, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides (Ébelmen, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 50).

On peut préparer ce sel par voie humide, en ajoutant une solution bouillante de borax à une solution également bouillante de sulfate de magnésie, ou en faisant bouillir une solution de borate de soude et de magnésie. On obtient un précipité gélatineux, qui se dessèche en une masse terreuse blanche; il contient 9 équivalents d'eau qu'il perd par la calcination.

Ce sel est un peu soluble dans l'eau froide; sa solution est alcaline, se trouble par l'ébullition et abandonne à l'évaporation un vernis transparent (Wœhler).

2° Le *métaborate de magnésie*, $BO^3.MgO.8HO$, cristallise en longues aiguilles déliées et limpides, réunies en faisceaux, qui se forment quand on chauffe un mélange de borax et de sulfate de magnésie et qu'on abandonne ensuite pendant longtemps la liqueur claire à un froid de 0°. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau bouillante, mais solubles dans l'acide chlorhydrique et reprécipitables par l'ammoniaque; la chaleur les rend opaques.

3° La *boracite*, ou *magnésie boratée*, est un *tétraborate tribasique*, $(BO^3)^4.(MgO)^3$, que l'on trouve, à l'état naturel, dans les gypses intercalés dans les terrains crayeux de Lünebourg (Brunswick) et de Segeberg (Holstein). Ce minéral cristallise en cubes ou sous des formes qui dérivent du cube; il est anhydre; sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion et devient électrique.

4° On obtient le *triborate de magnésie*, $(BO^3)^3.MgO.8HO$, en faisant bouillir de l'acide borique avec de l'eau et de la magnésie hydratée, filtrant et faisant cristalliser. Ce sel a une réaction alcaline ; il est soluble dans 75 parties d'eau froide, et sa dissolution ne se trouble pas par l'ébullition. Par la calcination, il perd de l'eau en même temps qu'un peu d'acide borique et laisse une masse spongieuse.

5° L'*hexaborate de magnésie*, $(BO^3)^6.MgO.18HO$, se produit en même temps que le précédent, sous forme d'une poudre grenue qui s'agglutine par la calcination. On ne peut pas le préparer par précipitation de l'hexaborate de potasse.

BORATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

Le borate de magnésie forme avec le borax, ou biborate de soude, un sel double dont la formule peut s'écrire : $(BO^3)^5.(MgO)^2.NaO.30HO$ ou $(BO^3.MgO).(BO^3)^2.MgO].[(BO^3)^2.NaO].30HO$. Ce sel cristallise en prismes clinorhombiques, volumineux et brillants, légèrement efflorescents, qui ont la solubilité du borax. Sa solution aqueuse se trouble par l'ébullition en déposant du triborate de magnésie (Rammelsberg).

BORATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

Ce sel double se produit sous forme de croûtes cristallines solubles, quand on laisse évaporer un mélange de borate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium dissous dans l'eau. Sa solution aqueuse se trouble par l'ébullition en dégageant de l'ammoniaque (Rammelsberg).

BORATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

L'*hydroboracite* est un borate double de chaux et de magnésie $(BO^3)^3.CaO.MgO.6HO$, qui se trouve dans le Caucase. Ce minéral se présente en petites masses blanches, fibreuses, ressemblant au gypse.

SEL DOUBLE DE BORATE DE SOUDE ET DE CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

Dans la partie supérieure du gisement salin de Stassfurt, on oberve un sel double ayant pour composition $(4BO^3.3MgO)^2.MgCl$, auquel on a donné le nom de *stassfurtite;* c'est une substance blanche, à cassure unie ou écailleuse, qui, au microscope, paraît formée par l'agglomération de petits cristaux prismatiques assez allongés. Elle est presque entièrement insoluble dans l'eau.

SILICATES DE MAGNÉSIE.

La silice et la magnésie peuvent se combiner en plusieurs proportions. On connaît un grand nombre de silicates magnésiens naturels, anhydres ou hydratés ;

il existe en outre des silicates multiples plus ou moins complexes, dans lesquels la magnésie entre comme base.

Silicates magnésiens anhydres.—Le *péridot* est un orthosilicate de magnésie $SiO^3.(MgO)^3$, dans lequel une partie de la magnésie est d'ordinaire remplacée par du protoxyde de fer qui lui donne une teinte verte. On le rencontre en cristaux du type orthorhombique, en masses amorphes ou grenues, surtout dans les trapps, les basaltes, les dolérites, les laves; c'est une partie constituante de la lherzolithe, roche composée de péridot, d'enstatite et de spinelle.

L'*enstatite*, $(SiO^3)^2.(MgO)^3$, forme des masses fibreuses ou lamelleuses dans certaines serpentines en Moravie et dans les Vosges.

Le *talc*, $(SiO^3)^5.(MgO)^6$, est généralement feuilleté, susceptible de se diviser en lames minces plus ou moins transparentes, qui offrent deux axes de double réfraction; quelquefois il est compact ou composé d'écailles. Ce minéral se trouve en amas ou en filons dans différentes roches de cristallisation.

Silicates magnésiens hydratés. — Ces silicates ont beaucoup d'analogie entre eux. Ce sont presque tous des matières compactes, ne présentant que quelques indices de clivage, douces ou onctueuses au toucher, tendres et à poussière douce.

La *stéatite*, dont la variété la plus connue est la *craie de Briançon*, est quelquefois confondue avec le talc; elle en diffère surtout par la présence de l'eau et a pour formule $(SiO^3)^5.(MgO)^5.2HO$.

La *magnésite*, $SiO^3.MgO.HO$, se rencontre dans les serpentines et dans les formations tertiaires. Certaines variétées compactes, qui proviennent de l'Asie Mineure, sont employées sous le nom d'*écume de mer*, dû à leur légèreté, pour fabriquer des pipes.

La *serpentine* n'a pas une composition constante; cependant, dans la plûpart des cas, elle paraît se rapprocher de la formule $(SiO^3)^4.(MgO)^9.(HO)^3$. On peut la considérer comme une combinaison de silicate de magnésie basique et de magnésie hydratée : $2[(SiO^3)^2.MgO)^3].3(MgO.HO)$.

Cette substance est plutôt une roche qu'un minéral; elle est très abondante à la surface de la terre et on la trouve dans toutes les positions géologiques. On s'en sert comme marbre ou pour la confection des poteries, sous le nom de *pierre ollaire*.

Nous citerons encore, parmi les silicates magnésiens hydratés :

La *villarsite*, $(SiO^3)^2.(MgO)^6.3HO$;

La *deweylite*, $(SiO^3)^4.(MgO)^9.8HO$;

L'*antigorite*, $(SiO^3)^2.MgO)^4.HO$;

La *picrosmine*, $(SiO^3)^2.(MgO)^3.3HO$;

La *picrophyllite*, $(SiO^3)^2.(MgO)^3.2HO$.

Silicate fluorifère. — La *chondrodite* ou *humite* est un silico-fluate de magnésie, $(SiO^3)^2.(MgO)^7.FlMg$, qui existe en petites masses lamelleuses dans la chaux carbonatée de Newton (New-Jersey) et d'Ersby (Finlande), ou en cristaux jaunâtres au Vésuve.

Silicates multiples. — Le *pyroxène* et l'*amphibole* sont deux silicates calcaréo-magnésiens qui se présentent presque toujours cristallisés. Le premier a pour formule $[(SiO^3)^2.(CaO)^3][(SiO^3)^2.(MgO)^3]$ et le second $(SiO^3.CaO)^3[(SiO^3)^2.(MgO)^3]$. Dans ces minéraux la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de fer qui leur communique une teinte verte ou noire. On trouve souvent de beaux cristaux de pyroxène dans les scories des hauts fourneaux.

Les minéraux qu'on désigne sous le nom de *micas à un axe* peuvent être considérés comme des silicates multiples à bases de potasse, de soude, de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer. Les *micas à deux axes* ne contiennent pas de magnésie, mais ils renferment souvent de la lithine et des fluorures.

Préparation.— On peut obtenir artificiellement des silicates magnésiens par l'action de la silice sur la magnésie à une température élevée. C'est ainsi qu'Ébelmen a reproduit le péridot, en chauffant pendant longtemps un mélange de 4gr,50 de silice, 6gr,15 de magnésie et 6 grammes d'acide borique. En opérant sur un mélange contenant deux fois plus de silice, on obtient un sesquisilicate cristallisé, $(SiO^3)^2.(MgO)^3$, qui a la même composition que l'enstatite, et qui constitue les diverses variétés de pyroxène et d'amphibole lorsqu'une partie de la magnésie est remplacée par la chaux ou les protoxydes de fer et de manganèse.

En soumettant à la chaleur rouge, pendant trois jours, de la silice et du chlorure de magnésium, on obtient des cristaux d'enstatite. Si l'on ajoute de la magnésie à ce mélange, il se produit du péridot (Hautefeuille).

Quand on met en présence, à la température rouge, la vapeur d'eau, la vapeur de magnésium et la vapeur de chlorure de silicium, l'enstatite se dépose en abondance, d'après la réaction : $3\,Mg + 2\,Cl^3Si + 9\,HO = (SiO^3)^2.(MgO)^3 + 6\,HCl + 3\,H$; elle se présente sous la forme d'une poudre blanche entièrement cristallisée, rappelant exactement celle que l'on rencontre dans les météorites (St. Meunier, *Acad. des sc.*, 23 février 1880).

On peut obtenir également des silicates magnésiens par voie humide, mais ils ont été fort peu étudiés. Ainsi, en précipitant du chlorure de magnésium par du silicate de potasse, on donne naissance à un précipité gélatineux qui a pour formule : $(SiO^3)^2.MgO.2\,HO$.

ALUMINIUM

Par M. MARGOTTET

Equivalent.......	13,75
Poids atomique...	27,50
Densité..........	2,50

HISTORIQUE

Les premières recherches sur la préparation de l'aluminium remontent à l'année 1807 ; Davy essaya, mais en vain, de décomposer l'alumine par un courant électrique, et de la réduire par la vapeur de potassium.

Œrstedt, en 1824, crut avoir isolé l'aluminium; il décomposait le chlorure d'aluminium anhydre par l'amalgame de potassium, et il obtenait, avec du chlorure de potassium, un amalgame, qui, décomposé par la chaleur, lui fournissait un métal ressemblant à l'étain. Il est probable que cet illustre chimiste employait soit du chlorure d'aluminium humide, soit un amalgame de potassium, qui contenait de la potasse hydratée, car ce n'est que mouillé avec une solution de potasse que l'aluminium s'allie au mercure.

Aussi lorsque Wöhler voulut préparer plus tard de l'aluminium par ce procédé en employant des corps purs et secs, il lui fut impossible d'obtenir un amalgame d'aluminium.

La méthode d'Œrstedt devait cependant faire époque dans l'histoire de la science; en effet, c'est en décomposant le chlorure d'aluminium par le potassium que Wöhler parvint, en 1827, à isoler l'aluminium.

Par le même procédé, cet illustre chimiste parvint aussi à isoler le glucinium et le zirconium.

Le métal primitivement isolé par Wöhler était une poudre grise, susceptible de prendre sous le polissoir l'éclat de l'étain ; elle était très altérable à cause de son extrême division, et aussi parce qu'elle était mélangée avec du potassium ou du chlorure d'aluminium en excès. On ne pouvait donc songer à en tirer parti. Mais plus tard, en 1845, en faisant passer le chlorure d'aluminium en vapeur sur du potassium disposé dans des nacelles de platine, Wöhler obtint le métal en petits globules d'apparence métallique, malléables, sur lesquels il put constater les propriétés principales de ce corps.

Toutefois le métal ainsi obtenu n'était guère plus fusible que la fonte, sans doute à cause du platine auquel il s'était allié pendant la préparation. En outre, il décomposait l'eau à 100 degrés : ce qui fait supposer qu'il était encore imprégné de potassium ou de chlorure d'aluminium.

C'est à H. Sainte-Claire Deville que revient l'honneur d'avoir isolé, en 1854, l'aluminium à l'état de pureté parfaite et d'avoir mis en évidence les propriétés qui en font aujourd'hui un métal usuel d'une grande importance.

Au commencement de ses recherches sur l'aluminium, H. Sainte-Claire Deville, en mettant en œuvre le procédé de Wöhler, ignorait le dernier travail de ce savant; d'ailleurs il ne cherchait point l'aluminium pour tirer un parti pratique quelconque de ses propriétés, mais bien pour s'en servir à la production d'un protoxyde d'aluminium qu'il croyait pouvoir exister dans la nature minérale au même titre que le protoxyde de fer. L'aluminium qu'il voulait préparer, par sa réaction ultérieure sur le chlorure ordinaire, devait donner le protochlorure, d'où il pensait dériver les autres composés de protoxyde d'aluminium.

Mais ce protochlorure ne se produisit pas, et il obtint, au milieu d'une masse de chlorure double d'aluminium et de potassium très fusible et volatil au rouge, de beaux globules d'une substance brillante, ductile, malléable et d'une légèreté inconnue chez les métaux usuels. Ce nouveau métal pouvait d'ailleurs être fondu au moufle sans s'oxyder, l'acide azotique l'attaquait à peine, mais l'acide chlorhydrique et la potasse le dissolvaient facilement avec dégagement d'hydrogène.

Comprenant toute l'importance des précieuses propriétés qu'il venait de mettre en évidence, et craignant de voir passer en d'autres mains l'honneur de sa découverte, H. Sainte-Claire Deville se mit aussitôt à la recherche de procédés économiques pour la fabrication industrielle de l'aluminium.

La tâche était difficile, car on ne peut isoler l'aluminium de son chlorure ou de son fluorure que par l'action des métaux alcalins, et, à ce moment, le seul métal alcalin bien connu, le potassium, coûtait 900 francs le kilogramme ; il était en outre extrêmement dangereux et ne donnait en aluminium qu'un faible rendement.

H. Sainte-Claire Deville parvint à remplacer avantageusement le potassium par le sodium, et introduisit à ce propos dans la préparation de ce dernier métal des perfectionnements tels, que le kilogramme, qui coûtait 2000 francs en 1855, vaut actuellement 10 francs.

Pour produire le chlorure d'aluminium à bon marché, il dut s'occuper aussi de la production économique de l'alumine : ce qui donna plus tard une vive impulsion à l'industrie de la bauxite et à celle de la cryolithe.

Les recherches de H. Sainte-Claire Deville, entreprises d'abord au laboratoire de chimie de l'École normale supérieure, furent ensuite continuées en grand, grâce à la libéralité de l'empereur Napoléon III, à l'usine de produits chimiques de Javel. C'est de là que provenait le métal des lingots et des divers objets en aluminium qui figuraient à l'Exposition de Paris en 1855.

Plus tard, après de nouveaux essais faits en commun à l'École normale supérieure, H. Sainte-Claire Deville, H. Debray et P. Morin installèrent la fabri-

cation industrielle de l'aluminium dans l'usine de MM. Rousseau frères, à la Glacière.

Le procédé primitif reçut là de nombreux perfectionnements; il s'améliora encore plus tard sous la direction de M. Morin dans l'usine de Nanterre. Enfin dans l'usine de MM. Merle et Usiglio à Salindres (Gard), il a reçu le degré de perfection qu'il a conservé jusqu'ici.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'aluminium est un métal d'une belle couleur blanche, à peine un peu bleuâtre par rapport à celle de l'argent. Lorsqu'il a été fortement écroui ou qu'il contient du fer ou du silicium, sa teinte bleue acquiert plus d'intensité. L'aspect du métal que l'on trouve dans le commerce rappelle celui de l'argent. Si on le plonge d'abord dans une dissolution faible de soude qui l'attaque légèrement, puis qu'on le lave à l'acide azotique faible pour enlever les métaux étrangers à sa surface, il acquiert un mat inaltérable, aussi beau que celui de l'argent; comme ce métal, il peut être poli facilement.

Le poids spécifique de l'aluminium fondu est 2,50. Par l'action du laminoir, cette densité s'élève jusqu'à 2,67 (Deville).

Grâce à cette faible densité qui est à peu près celle du verre, l'aluminium a pris place dans le commerce pour remplacer les métaux usuels, le fer, le cuivre, dans un grand nombre de cas; par exemple dans la construction des fléaux de balance de précision, des tubes de lunettes, etc.

L'aluminium récemment fondu a la dureté de l'argent vierge; il est rayé par un fil ou une feuille mince d'argent; mais par l'écrouissage il acquiert la dureté du fer en même temps qu'il devient élastique. Sa malléabilité est comparable à celle de l'or et de l'argent; aussi peut-on l'obtenir par le battage en feuilles extrêmement minces; on peut encore en faire des fils très fins, à la condition de le recuire souvent à une douce chaleur.

La ténacité d'un fil d'aluminium est comprise entre celle du zinc et celle de l'étain; par l'écrouissage elle peut atteindre celle du cuivre écroui. Comme la fonte douce, l'aluminium se laisse aisément limer sans encrasser l'outil.

Sa conductibilité électrique est huit fois plus grande que celle du fer (Deville). Elle est égale à 51,3 si celle du cuivre est égale à 100; à 33,74, à 19°,6, celle de l'argent étant égale à 100. Il est faiblement magnétique.

La chaleur spécifique de l'aluminium est 0,2181; elle est supérieure à celle de tous les autres métaux usuels: ce qui s'accorde bien avec la faible valeur de son poids atomique.

Ce métal fond à une température plus élevée que le zinc, plus basse que l'argent, mais plus rapprochée du zinc que de l'argent. Il est fixe à toutes les températures.

Il est doué d'une remarquable sonorité; si l'on vient à frapper un lingot d'aluminium suspendu par une de ses extrémités, il rend un son comparable à celui du cristal.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'aluminium doit être considéré comme un des métaux les plus inaltérables. Il n'éprouve aucune altération ni dans l'air sec, ni dans l'air humide

Chimiquement pur, il peut être fondu au contact de l'air sans s'oxyder, et même il n'éprouve qu'une altération toute superficielle lorsqu'on le chauffe aussi fortement que possible au moyen du chalumeau à gaz tonnant. L'aluminium contenant du silicium brûle au contraire avec vivacité et avec un éclat remarquable à cette haute température (Deville).

Réduit en lame mince ou en fil très fin, l'aluminium s'enflamme cependant dans l'oxygène ; toutefois la combustion s'arrête rapidement, parce que la chaleur développée par la partie qui brûle fait fondre les parties voisines (1).

Le soufre, de même que les polysulfures alcalins, n'attaquent l'aluminium qu'à une température très élevée ; si l'aluminium contient des métaux étrangers tels que le fer et le cuivre, ceux-ci sont sulfurés à une température où l'aluminium n'éprouve encore aucune altération.

L'aluminium se combine aisément sous l'action de la chaleur avec le chlore, le brome et l'iode ; il donne avec le bore et surtout avec le silicium des combinaisons cristallisées. Le charbon, l'azote, le phosphore et l'arsenic sont sans action sur lui ; il forme avec la plupart des métaux des alliages doués de propriétés intéressantes qui seront décrits plus loin.

L'eau n'est décomposée par l'aluminium, ni à la température ordinaire, ni à 100 degrés, ni même au rouge sombre à une température voisine du point de fusion du métal. Pour obtenir une action sensible, il faut agir à la température la plus élevée que puisse produire un fourneau à réverbère et encore cette action est-elle extrêmement faible (Deville).

L'hydrogène sulfuré est sans action sur l'aluminium, il en est de même des sulfures de fer, de zinc et de cuivre. L'aluminium décompose, il est vrai, le sulfure d'argent, mais il met le soufre en liberté et se combine à l'argent. Ces faits sont d'accord avec la résistance que présente le métal à l'action du soufre libre.

L'acide sulfurique, étendu ou concentré n'exerce à froid, qu'une action à peine sensible sur l'aluminium ; le métal pur se dissout plus lentement que lorsqu'il contient des métaux étrangers ; la présence du silicium donne lieu à un dégagement d'hydrogène silicié, qui communique à l'hydrogène une odeur infecte.

L'acide sulfurique concentré dissout l'aluminium avec rapidité sous l'action de la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide azotique, concentré ou étendu, n'attaque pas l'aluminium à la température ordinaire ; à l'ébullition, le métal exige pour se dissoudre un temps très long.

(1) Wöhler, *Ann. pharm.*, t. CXIII, p. 249.

Le véritable dissolvant de l'aluminium est l'acide chlorhydrique; l'attaque est d'autant plus rapide, que l'acide est plus concentré. Le gaz chlorhydrique à une température peu élevée transforme aisément l'aluminium en chlorure volatil.

Cette expérience a porté H. Sainte-Claire Deville à admettre que dans l'action d'une dissolution d'acide chlorhydrique sur l'aluminium, c'est l'acide lui-même, et non l'eau, qui se trouve décomposé; on peut ainsi se rendre compte de la différence d'action d'une solution faible et d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique, ainsi que du peu d'énergie d'une solution d'acide sulfurique.

Les autres dissolvants de l'aluminium sont les solutions concentrées ou étendues de potasse et de soude; ces réactifs donnent naissance à des aluminates alcalins avec dégagement d'hydrogène.

La dissolution d'ammoniaque n'attaque le métal que très lentement; elle dissout une partie de l'alumine mise en liberté (Wöhler).

Les hydrates de potasse ou de soude en fusion sont sans action sur l'aluminium (Deville).

L'acide acétique, de même que l'acide tartrique, n'exercent isolément qu'une action à peine sensible sur l'aluminium; il n'en est plus de même si l'aluminium se trouve en présence de l'acide acétique additionné de sel marin; le métal est alors sensiblement attaqué, surtout à chaud.

Cette réaction rappelle celle de l'étain dans les mêmes circonstances, et pas plus que cette dernière, elle n'offre d'inconvénients sérieux pour l'emploi des vases d'aluminium dans les usages culinaires, attendu que les sels d'aluminium sont sans action sur l'organisme.

L'aluminium décompose un très grand nombre de dissolutions métalliques en prenant la place du métal mis en liberté; ces réductions sont surtout faciles si la dissolution a été préalablement rendue alcaline ou ammoniacale. Les dissolutions acides et surtout les dissolutions neutres se prêtent moins bien à l'expérience.

Parmi les différentes catégories de sels en dissolution, tous les chlorures, à l'exception des chlorures de potassium et de sodium, sont réduits par l'aluminium.

Le chlorure d'aluminium rentre dans le cas général; sa dissolution est décomposée par l'aluminium avec dégagement d'hydrogène (Deville).

Les azotates, de même que les sulfates métalliques ne sont que difficilement réduits par l'aluminium, à cause de la résistance que ce métal oppose à l'action des acides azotique et sulfurique. Mais l'addition d'un chlorure métallique favorise la décomposition de ces sels; ainsi on sait que l'aluminium, qui résiste aux actions séparées des dissolutions de sel marin et d'alun, se dissout facilement dans un mélange de ces deux sels.

En solution alcaline, les métaux tels que le plomb sont précipités par l'aluminium à cause de la facilité avec laquelle se forment les aluminates alcalins.

A la température de sa fusion, l'aluminium n'est pas attaqué par le nitre; on a quelquefois utilisé cette propriété pour oxyder et enlever ensuite les métaux alliés à l'aluminium; mais il est démontré aujourd'hui que ce mode de purification est très imparfait.

De telles opérations exigent que la décomposition du nitre ne soit pas poussée au point de mettre la potasse en liberté afin d'éviter la formation de l'aluminate de potasse.

A température élevée, l'aluminium décompose les borates et les silicates ; le bore et le silicium sont mis en liberté, en même temps qu'il se forme des borates ou des silicates d'alumine. La décomposition d'un silicate par l'aluminium donne naissance à un siliciure d'aluminium facilement combustible à température élevée.

ÉQUIVALENT DE L'ALUMINIUM

L'équivalent de l'aluminium a d'abord été obtenu en analysant l'alun de potasse. Cet alun a été chauffé à une température modérée, afin de lui faire perdre son eau de cristallisation. 10 grammes de cet alun déshydraté ont été dissous dans l'eau bouillante, et par l'addition de carbonate d'ammoniaque on a précipité l'alumine. Ce précipité, recueilli sur un filtre, a été lavé, puis pesé après calcination. On a obtenu ainsi $1^{gr},986$ d'alumine. La liqueur filtrée a été ensuite évaporée et le résidu de l'évaporation calcinée au rouge dans un creuset de platine.

Ce résidu se compose du sulfate de potasse de l'alun, car les sels ammoniacaux ont été chassés par la chaleur. Ce sulfate de potasse pése $3^{gr},373$, contenant $1^{gr},547$ d'acide sulfurique.

On a pesé 10 autres grammes d'alun déshydraté, que l'on a dissous dans l'eau bouillante et dont on a précipité l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum. On a trouvé ainsi $18^{gr},044$ de sulfate de baryte, qui contiennent $6^{gr},188$ d'acide sulfurique. Si de ce poids on retranche $1^{gr},547$, qui était unis à la potasse, il reste $4^{gr},641$. Le poids, $1^{gr},986$, d'alumine était donc combiné avec $4^{gr},641$ d'acide sulfurique. Ce sulfate d'alumine est considéré comme un sulfate neutre et l'on sait que dans les sulfates neutres l'oxygène de l'acide sulfurique est le triple de l'oxygène contenu dans la base. L'oxygène contenu dans $4^{gr},641$ d'acide sulfurique pèse $2^{gr},784$. Donc le tiers de ce poids, soit $0^{gr},928$, représente l'oxygène que renferment $1^{gr},986$ d'alumine.

L'alumine est donc composé de :

Aluminium..............	$1^{gr},058$	ou	53,27
Oxygène................	0 ,928		46,73
	$1^{gr},986$		100,00

Comme l'alun ordinaire est isomorphe avec les aluns de fer et de chrome, comme, en outre, l'alumine cristallisée naturelle ou corindon présente aussi la même forme cristalline que le sesquioxyde de fer naturel ou fer oligiste et que le sesquioxyde de chrome, on a donné à l'alumine la formule Al^2O^3.

L'équivalent de l'aluminium s'obtiendra dés lors par la proportion :

$$\frac{2}{24}\,x = \frac{53,27}{46,73},\ \text{d'où}\ x = 13,68.$$

M. Dumas (1) a déterminé l'équivalent de l'aluminium en décomposant le chlorure d'aluminium par l'azotate d'argent et pesant le précipité de chlorure d'argent formé. Comme moyenne de sept expériences, M. Dumas a obtenu pour l'équivalent de l'aluminium 13,744 et a adopté le nombre 13,75.

PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

Le premier procédé de préparation de l'aluminium remonte à l'année 1827, il est dû à Wöhler (2).

I. — Ce savant chimiste disposait au fond d'un creuset de porcelaine une dizaine de morceaux de potassium de la grosseur d'un pois environ ; il les recouvrait d'un volume à peu près égal de chlorure d'aluminium ; le creuset fermé par un couvercle qui y était solidement attaché était ensuite chauffé, d'abord modérément jusqu'à ce que la réaction se fût manifestée par un vif dégagement de lumière, puis fortement pendant quelques instants. Sous l'action de l'eau, la masse demi-fondue abandonnait, après son refroidissement, une poudre grise, qui était l'aluminium. A vrai dire, le corps ainsi obtenu ne possédait aucune des propriétés des métaux ; en outre, il contenait du potassium et du chlorure d'aluminium.

Pour éviter la perte en chlorure d'aluminium volatilisé par la haute température développée pendant la réaction, Liebig a imaginé ensuite de faire passer lentement du chlorure d'aluminium en vapeur sur du potassium disposé dans un long tube de verre.

II. — C'est à peu près la disposition que Wöhler a adoptée plus tard, en 1845 (3). Il plaçait dans le voisinage l'un de l'autre, à l'intérieur d'un tube de platine, du chlorure d'aluminium et une nacelle en platine renfermant du potassium ; il suffisait d'élever la température du tube de manière à fondre le potassium dans la vapeur du chlorure pour mettre l'aluminium en liberté.

Wöhler parvint ainsi à obtenir l'aluminium en petits globules d'apparence métallique et malléables, dont il fit connaître les propriétés.

Toutefois le métal obtenu par Wöhler était loin d'être pur ; en effet, il était très difficilement fusible, et cela tenait sans doute à ce qu'il contenait du platine enlevé au vase dans lequel il avait été préparé ; on sait que ces deux métaux se combinent avec la plus grande facilité sous l'influence d'une faible chaleur.

En outre, il décomposait l'eau à 100 degrés : ce qu'il fallait attribuer probablement ou à la présence du métal alcalin, ou à celle du chlorure d'aluminium dont l'aluminium pouvait être imprégné ; ce métal, en présence de son chlorure, décompose en effet l'eau avec dégagement d'hydrogène (4) (Deville).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LV, p. 152.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. VI, p. 146 et *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVII, p. 66.
(3) *Annalen der chemie und pharm.*, t. LIII, p. 422.
(4) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 15 et suiv.

RECHERCHES DE H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE

Préparation de l'aluminium dans les laboratoires. — Voici comment il convient d'opérer si l'on veut obtenir dans un laboratoire de l'aluminium chimiquement pur (1):

« On prend un gros tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ, on y introduit 200 à 300 grammes de chlorure d'aluminium pur (exempt de fer), qu'on isole entre deux tampons d'amiante. Par une des extrémités du tube, on fait arriver de l'hydrogène bien purgé d'air et sec: on chauffe dans ce courant de gaz le chlorure d'aluminium, à l'aide de quelques charbons, afin de chasser l'acide chlorhydrique et les chlorures de soufre et de silicium dont il est toujours imprégné. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de porcelaine aussi grandes que possible, contenant chacune quelques grammes de sodium préalablement écrasé entre deux feuilles de papier à filtrer bien sec.

» Le tube étant plein d'hydrogène, on fond le sodium, on chauffe le chlorure d'aluminium qui distille et se décompose au contact du sodium avec une incandescence que l'on modère à volonté. L'opération est terminée quand tout le sodium a disparu et que le chlorure de sodium a absorbé assez de chlorure d'aluminium pour en être saturé. Alors l'aluminium baigne dans le chlorure double d'aluminium et de sodium, composé très fusible et volatil. On extrait les nacelles des tubes de verre, on en fait entrer le contenu tout entier dans des nacelles de charbon de cornue que l'on a préalablement chauffées dans du chlore sec pour les débarrasser de toute matière siliceuse ou ferrugineuse. On les introduit dans un grand tube de porcelaine muni d'une allonge et traversé par un courant d'hydrogène sec et exempt d'air. On chauffe au rouge vif: le chlorure d'aluminium et de sodium distille sans décomposition, on le recueille dans l'allonge et l'on trouve après l'opération, dans chaque nacelle, tout l'aluminium rassemblé en un ou deux petits culots au plus.

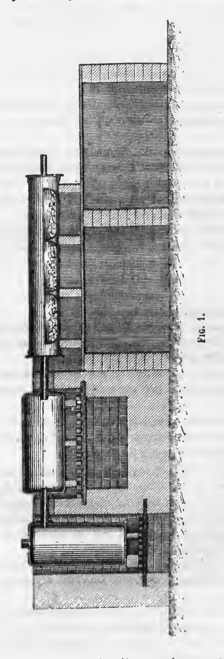
» Les nacelles doivent être entièrement dépouillées de chlorure double d'aluminium et de sodium et même de sel marin quand on les retire du tube. On réunit les culots d'aluminium dans un petit creuset de terre, qu'on chauffe aussi faiblement que possible, de manière cependant à fondre le métal, et on l'écrase avec une petite baguette en terre ou avec un tuyau de pipe. Le métal se rassemble et on le coule dans une lingotière de fonte bien propre.

» Les dernières précautions ont principalement pour but d'empêcher l'attaque du creuset, qui a lieu surtout quand on fond le métal avec un fondant; dans ce cas, l'aluminium est plus ou moins silicé. »

Premier procédé de préparation industrielle de l'aluminium. — C'est l'application en grand du procédé de laboratoire qui vient d'être décrit; il a été installé par H. Sainte-Claire Deville à l'usine de produits chimiques de M. du Sussex, à Javel, et plus tard à l'usine de MM. Rousseau frères, à la Glacière.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 24.

Quoiqu'il n'ait plus aujourd'hui qu'un intérêt purement historique, nous croyons


FIG. 1.

devoir l'exposer ici afin de montrer les diverses phases qu'a subies l'industrie de l'aluminium (1).

(1) *Ann. de chim. et de phys* (3), t. XLVI, p. 445.

Le chlorure d'aluminium brut (voy. sa préparation, p. 28), placé dans le cylindre A, fig. 1, réduit en vapeur par l'action du foyer F, passe par le tube V et arrive dans un cylindre B, contenant 60 à 80 kilogrammes de pointes de fer et chauffé au rouge sombre par le foyer G. Le fer retient à l'état de protochlorure relativement fixe le perchlorure de fer et l'acide chlorhydrique contenus dans le chlorure d'aluminium ; il transforme également le chlorure de soufre en protochlorure et sulfure de fer.

Les vapeurs en passant dans le tube C maintenu à 300 degrés abandonnent des paillettes de protochlorure de fer, qui est sans tension sensible à cette température.

Elles arrivent ensuite dans un cylindre en fonte D contenant trois nacelles également en fonte et renfermant chacune 500 grammes de sodium ; il suffit de chauffer ce cylindre à peine au rouge sombre dans sa partie inférieure, car la réaction une fois commencée dégage assez de chaleur pour être complète ; souvent même on est obligé d'enlever tout le combustible.

Il se produit d'abord dans la première nacelle de l'aluminium et du sel marin, lequel se combine avec l'excès de chlorure d'aluminium pour former un sel double volatil. En venant se condenser sur le sodium de la deuxième nacelle, les vapeurs de ce chlorure double donnent naissance à de l'aluminium et à du sel marin ; pareille réaction s'accomplit dans la troisième nacelle, lorsque tout le sodium de la deuxième a disparu.

Lorsqu'en enlevant le couvercle W on voit que les réactions sont terminées, on enlève les nacelles, que l'on remplace immédiatement par d'autres, et on les laisse refroidir en les couvrant avec une nacelle vide.

Dans cette première opération, la réaction est rarement complète, car le sodium est toujours protégé par une certaine couche de sel marin formée à ses dépens.

Pour le faire disparaître, on introduit le contenu de chaque nacelle dans des pots de fonte ou dans des creusets de terre que l'on chauffe jusqu'à ce que le chlorure d'aluminium commence à se volatiliser.

Lorsque les pots ou les creusets sont froids, on extrait de leur partie supérieure une couche de sel marin à peu près pur ; au-dessous se trouvent des globules d'aluminium, qu'on isole du culot par un lavage à l'eau. Malheureusement l'eau, en dissolvant le chlorure d'aluminium du fondant, exerce sur le métal une action destructive très rapide, et l'on ne sauve de cette opération que les globules plus gros que la tête d'une épingle.

On les réunit, on les sèche, et on les fond dans un creuset de terre en les écrasant avec une baguette de terre. Le culot est ensuite coulé dans une lingotière.

Il est important de n'employer dans cette préparation que du sodium bien purifié, et de ne pas fondre l'aluminium si ce métal contient encore du sodium, car, dans ce dernier cas, l'aluminium s'enflammerait et brûlerait tant que le sodium n'aurait pas disparu.

Il faudrait dans ce cas refondre l'aluminium en présence d'un peu de chlorure double d'aluminium et de sodium.

Modifications successives de ce procédé. — Le chlorure d'aluminium est une substance déliquescente, d'une conservation difficile, aussi a-t-il été bientôt remplacé par le chlorure double d'aluminium et de sodium, qui ne présente pas les mêmes inconvénients.

Ce chlorure double attire cependant l'humidité et la retient énergiquement ; il en résulte qu'à haute température il donne naissance à de l'alumine, qui, en recouvrant les globules d'aluminium d'une couche mince, s'oppose à leur facile réunion en culot.

Dans la préparation de l'aluminium au moyen de la cryolithe, H. Sainte-Claire Deville avait remarqué que la présence des fluorures facilite la réunion des globules d'aluminium : ce qu'il attribuait à la propriété que possèdent ces corps de dissoudre l'alumine adhérente aux globules et que le sodium est impuissant à réduire (1).

Dès lors l'emploi d'un fluorure comme fondant lui parut nécessaire pour corriger les mauvais effets du chlorure double d'aluminium et de sodium. Le premier fluorure employé fut le fluorure de calcium ; dans des essais faits en commun, H. Sainte-Claire Deville, Debray et Morin avaient d'abord adopté les proportions suivantes :

Chlorure double..............	400	grammes.
Sel marin....................	200	—
Fluorure de calcium...........	200	à 300
Sodium.......................	75	—

Mais le fluorure de calcium ne tarda pas à être remplacé par la cryolithe, qui donne encore de meilleurs résultats (2). En remplaçant dans le mélange précédent les 200 grammes de fluorure de calcium par 200 grammes de cryolithe et fondant le tout dans un creuset en terre garni intérieurement d'une pâte alumineuse, on arrivait alors à obtenir de l'aluminium de bonne qualité, ne contenant qu'un peu de fer apporté par le chlorure d'aluminium. Le rendement était alors de 1 d'aluminium pour 2,8 de sodium ; la théorie indique 1 pour 2,5.

L'industrie de l'aluminium était alors définitivement créée. Nous allons maintenant exposer la préparation actuelle de l'aluminium à Salindres avec les derniers perfectionnements qu'elle a reçus dans la pratique.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINIUM A SALINDRES (GARD)

L'aluminium se prépare aujourd'hui régulièrement à l'usine de Salindres (Cie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, ancienne société Henry Merle et Cie, A. R. Péchiney et Cie).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 452.
(2) *Ibid.*, p. 456.

Les principales réactions chimiques sur lesquelles repose cette fabrication sont les suivantes :

Réduction du chlorure double d'aluminium et de sodium par le sodium :

$$Al^2Cl^3,NaCl + 3\,Na = 2\,Al + 4\,NaCl.$$

Formation du chlorure double d'aluminium et de sodium par l'action du chlore sur un mélange d'alumine, de charbon et de sel marin :

$$Al^2O^3 + 3\,C + NaCl + 3\,Cl = Al^2Cl^3,NaCl + 3\,CO.$$

Précipitation de l'alumine par un courant d'acide carbonique dans une solution d'aluminate de soude :

$$Al^2O^3,3\,NaO + 3\,CO^2 + 3\,HO = Al^2O^3,3\,HO + 3\,NaO,CO^2.$$

Enfin formation de l'aluminate de soude par la calcination d'un mélange de bauxite (alumine et sesquioxyde de fer) et de carbonate de soude ; on obtient ainsi de l'aluminate de soude soluble $Al^3O^3,3\,NaO$, et il reste du sesquioxyde de fer insoluble.

La matière première qui doit fournir l'aluminium est donc la bauxite ; on voit que pour obtenir ce métal il faut procéder successivement aux opérations suivantes :

1° Préparation de l'aluminate de soude et dissolution de ce sel pour le séparer de l'oxyde de fer contenu dans la bauxite ;

2° Précipitation de l'alumine de l'aluminate de soude par un courant d'acide carbonique et lavage de l'alumine précipitée ;

3° Préparation du mélange d'alumine, de charbon et de sel marin, dessiccation et traitement de ce mélange par le chlore gazeux, pour obtenir le chlorure double d'aluminium et de sodium ;

4° Enfin traitement de ce chlorure par le sodium pour obtenir l'aluminium métallique.

Nous allons passer en revue ces différentes opérations industrielles; il ne sera pas question de la préparation des corps, tels que chlore, sodium, etc., dont il est parlé ailleurs.

1° *Préparation de l'aluminate de sodium.* — L'alumine qui doit servir à préparer le chlorure double d'aluminium et de sodium avait d'abord été obtenue par la calcination de l'alun ammoniacal ; à Salindres, on la retire de la bauxite, matière formée par de l'alumine, du sesquioxyde de fer et un peu de silice ; elle est d'autant plus rouge, qu'elle est plus riche en peroxyde de fer. La bauxite est assez commune dans le midi de la France, principalement dans les départements de l'Hérault, des Bouches-du-Rhône et du Var. Celle qu'on emploie à l'usine de Salindres provient de ce dernier département. Elle renferme en moyenne 75 pour 100 d'alumine. Pour séparer l'alumine de l'oxyde de fer, on traite la bauxite par le carbonate de soude : sous l'influence d'une tempé-

rature assez élevée, l'alumine déplace l'acide carbonique et forme de l'aluminate de soude, tandis que le sesquioxyde de fer reste inattaqué. Un simple lessivage à l'eau permet ensuite de séparer l'aluminate de l'oxyde de fer.

La bauxite est d'abord finement pulvérisée au moyen d'une meule verticale, puis mélangée intimement avec du sel de soude. Le mélange est fait, pour une opération, dans les proportions de 480 kilogrammes de bauxite pour 300 de sel de soude à 90 degrés alcalimétriques. Ce mélange est introduit dans un four à réverbère, rappelant assez la forme des fours à soude, que l'on chauffe fortement; on brasse la masse de temps en temps et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le carbonate ait été attaqué: ce que l'on reconnaît par une prise d'essai qui ne doit plus faire effervescence par les acides; l'opération dure de cinq à six heures.

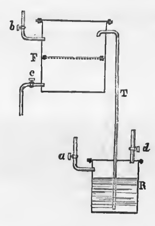


Fig. 2. — Filtre à aluminate.

L'aluminate ainsi obtenu est séparé du peroxyde de fer par un lessivage à l'eau chaude; ce lessivage se fait d'abord par *des eaux faibles* ayant servi à l'épuisement complet de l'aluminate d'une opération précédente par l'eau pure : ce qui donne immédiatement des solutions assez concentrées d'aluminate, appelées *eaux fortes*, qui seront ensuite traitées par un courant d'acide carbonique pour en précipiter l'alumine hydratée; puis ensuite par de l'eau pure, qui épuise complètement l'aluminate et qui donne les eaux faibles mises de côté dans un réservoir particulier pour un traitement ultérieur de l'aluminate neuf.

Ce traitement se fait dans un vase cylindrique en tôle, dont le milieu est occupé par une grille métallique, sur laquelle est fixée par tout son pourtour, au moyen de boulons, une toile grise servant de filtre. La partie supérieure de ce vase, appelée filtre à aluminate, peut être fermée par un couvercle métallique, qui se fixe solidement par des boulons. Pour faire fonctionner l'appareil, on introduit d'abord environ 500 kilogrammes d'aluminate sur la toile du filtre, on fixe le couvercle, puis on ouvre le robinet de vapeur *a* du réservoir R contenant les eaux faibles; la pression de la vapeur fait alors monter, par le tube T, l'eau faible du réservoir dans le filtre à aluminate; un autre jet de vapeur, donné par

le robinet *b*, échauffe rapidement l'eau faible qui baigne l'aluminate ; après filtrations l'eau forte est soutirée par le tube à robinet C. On fractionne l'eau faible du réservoir R, pour la faire arriver sur l'aluminate ; on en prend chaque fois le degré à l'aréomètre Baumé après sa sortie du filtre, et, lorsqu'elle marque 3 à 4 degrés, elle est mise de côté comme eau faible ; à ce moment l'eau faible du réservoir R est généralement épuisée ; on la remplace par de l'eau pure introduite par le tube à robinet *d*, qui produira en passant sur le filtre à aluminate des eaux faibles pour une opération suivante.

Toutes les solutions marquant plus de 3 à 4 degrés B, sont réunies ensemble et forment les eaux fortes qui marquent 12 degrés B. L'épuisement de l'aluminate étant terminé par l'eau pure, le résidu du filtre est enlevé et une nouvelle opération peut recommencer.

2° *Préparation de l'alumine.* — La solution d'aluminate (eaux fortes) est amenée dans une baratte, où un fort courant d'acide carbonique doit en préci-

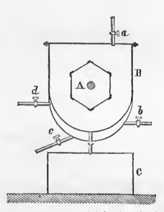


Fig. 3. — Baratte pour précipitation de l'alumine.

a, tuyau d'arrivée de la solution d'alumine;
b, robinet de vapeur;
c, robinet de purge;
d, tuyau d'arrivée de l'acide carbonique;
f, tampon pour vider la baratte;
A, agitateur, prisme hexagonal formé par des tiges en fer et mû par un arbre horizontal.

piter l'alumine. L'acide carbonique est produit par des filets continus d'acide chlorhydrique tombant sur du calcaire contenu dans une série de bonbonnes en grès; le gaz carbonique, après avoir traversé un flacon laveur, est dirigé dans une batterie de trois barattes, où s'opère une précipitation méthodique de l'alumine, de manière à précipiter complètement l'alumine de chaque baratte et à utiliser en même temps tout l'acide carbonique produit. Pour cela l'acide carbonique entre toujours dans la baratte où la précipitation est la plus avancée et arrive en dernier lieu à celle où l'aluminate est le plus neuf. Lorsque le gaz n'est plus complètement absorbé par la dernière baratte, on vide la première, où la précipitation est alors complète, on la charge de nouveau, on fait

entrer le gaz carbonique par la deuxième et on fait communiquer la troisième avec la première contenant une solution neuve d'aluminate, et ainsi de suite. Chaque baratte contient environ 1200 litres de solution, et la précipitation complète de l'alumine d'une baratte dure de cinq à six heures. Un agitateur mécanique remue continuellement le contenu de chaque baratte, et un courant de vapeur d'eau arrive dans un double fond des barattes, de manière à maintenir la température des solutions vers 70 degrés.

L'alumine précipitée et la solution de carbonate de soude qui en résulte sont recueillies dans une cuve placée au-dessous de chaque baratte; la solution décantée, puis évaporée, régénère le sel de soude employé pour le traitement de la bauxite dans la fabrication de l'aluminate, sauf les pertes inévitables dans toute opération industrielle. Quant au dépôt d'alumine, il est transporté dans une turbine ou essoreuse, qui chasse rapidement de l'alumine hydratée la solution de carbonate qui l'imprègne; un lavage à l'eau pure dans la turbine même termine la préparation de l'alumine.

L'alumine ainsi obtenue sert pour fabriquer le chlorure double d'aluminium et de sodium; une partie de cette alumine est transformée à l'usine de Salindres en sulfate d'alumine, qui est ensuite livré au commerce.

Après lavage à l'essoreuse, l'alumine présente la composition suivante :

Al^2O^3	47,5
HO	50,0
NaO,CO^2	2,5
	100,0

3° *Préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium.* — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'alumine anhydre et de charbon, on obtient du chlorure d'aluminium Al^2Cl^3. Ce chlorure simple pourrait servir à obtenir l'aluminium ; il a d'abord été employé par H. Sainte-Claire Deville; mais, comme il est déliquescent, sa conservation est difficile et son emploi très incommode. Industriellement, on se sert toujours, comme l'a indiqué Sainte-Claire Deville, du chlorure double, qui ne présente pas les mêmes inconvénients. Ce chlorure double s'obtient de la même manière que le chlorure simple; il suffit d'ajouter du sel marin au mélange d'alumine et de charbon, en chauffant fortement ce mélange: il se forme, sous l'action du chlore, du chlorure double d'aluminium et de sodium ($Al^2Cl^3,NaCl$), qui distille au rouge et se condense en une masse cristalline vers 200 degrés.

L'alumine obtenue dans l'opération précédente est mélangée dans des proportions convenables avec du sel marin et du charbon de bois finement pulvérisé, on tamise le tout et on produit un mélange aussi homogène que possible, que l'on agglomère avec de l'eau et que l'on transforme en boulettes de la grosseur du poing. Ces boulettes sont d'abord séchées à l'étuve vers 150 degrés, puis calcinées au rouge dans les cornues où doit se produire le chlorure double jusqu'à ce qu'elles soient complètement desséchées. Ces cornues sont des cylindres verticaux en terre réfractaire ; chaque cornue est munie d'une tubulure à sa partie inférieure pour l'arrivée du chlore, et d'une autre vers sa partie supérieure

pour le passage du chlorure double en vapeur; un couvercle, soigneusement luté pendant l'opération avec un mélange d'argile et de crottin de cheval, sert au chargement et au nettoyage de la cornue. Le chlorure double est condensé dans les pots à fleurs, en terre ordinaire, fermés par un couvercle bien luté, dans lequel passe un tuyau en terre destiné à conduire les gaz résultant de l'opération dans des carneaux qui aboutissent à une cheminée de l'usine. Chaque cornue est chauffée par un foyer, dont la flamme circule tout autour et permet d'avoir la température du rouge vif.

Pour faire une opération, on remplit la cornue de boulettes séchées à l'étuve, on lute soigneusement le couvercle et on chauffe jusqu'à parfaite dessiccation. Cette dessiccation complète a une grande importance et exige beaucoup de temps; on fait alors arriver le chlore fourni par une batterie de trois bonbonnes. Pen-

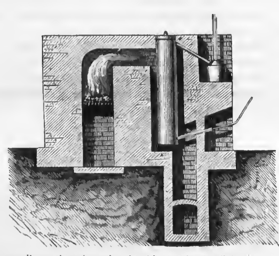


Fig. 4. — Appareil pour la préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium.

dant les premières heures, le chlore est totalement absorbé par les boulettes et le chlorure double distille régulièrement pendant environ trois heures et vient couler dans les pots en terre, où il se solidifie. Vers la fin, la distillation est moins régulière et plus difficile ; le chlore est alors incomplètement absorbé. A chaque opération, il reste un petit résidu dans la cornue: ce qui en exige le nettoyage tous les deux jours lorsqu'on fait deux opérations par jour; une opération dure à peu près douze heures, et la même cornue sert quelquefois pendant un mois.

Le chlorure double est conservé dans les pots de terre où il s'est condensé jusqu'au moment où il doit être employé pour l'extraction de l'aluminium; c'est un produit presque chimiquement pur (sauf des traces de fer), facile à conserver et à manier.

4° *Réduction du chlorure double par le sodium.* — La difficulté de cette opération au point de vue industriel était de pouvoir obtenir une scorie assez fusible et assez peu dense pour que l'aluminium réduit pût facilement se rassem-

bler. On est arrivé à ce résultat par l'emploi de la cryolithe, minéral blanc ou grisâtre, originaire du Groenland, très facile à fondre et qui est un fluorure double d'aluminium et de sodium (Al^2Fl^3,NaFl). Cette matière forme, avec le chlorure de sodium résultant de la réaction, une scorie facilement fusible, au sein de laquelle l'aluminium se rassemble bien et tombe au fond.

Dans une opération on emploie 100 kilogrammes de chlorure double, 45 de cryolithe et 35 de sodium. Le chlorure double et la cryolithe sont pulvérisés, le sodium est coupé en morceaux de deux à trois fois la grosseur du pouce. Les morceaux de sodium sont divisés en trois parts égales et mises chacune dans un cabas en tôle; le mélange de chlorure double et de cryolithe pulvérisés est divisé en quatre parties égales; trois de ces parties sont respectivement ajoutées à chaque cabas de sodium, la quatrième est placée seule dans un autre cabas.

Le four à réduction est un petit four en briques réfractaires à sole inclinée et à voûte surbaissée. Ce four est fortement relié par des tiges en fer à cause des secousses occasionnées par la réaction. La flamme du foyer peut à un moment donné, au moyen d'un registre, être dirigée dans un carneau en dehors de la

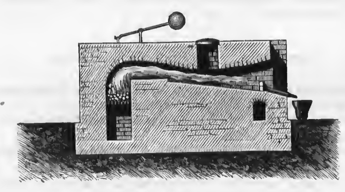


Fig. 5. — Four à aluminium.

sole. A la partie antérieure du four, c'est-à-dire du côté où la sole est inclinée, se trouve un petit mur en briques, que l'on édifie à chaque réduction et que l'on détruit pour opérer la coulée de l'aluminium et des scories ; une rigole en fonte pour la coulée fait suite au mur. Tout ce côté du four peut être ouvert ou fermé à volonté au moyen d'un registre. Enfin une ouverture circulaire, fermée par un tampon, est pratiquée à la voûte du four pour le chargement.

Au moment d'une opération, le four doit être porté au rouge faible; on introduit alors rapidement et successivement le contenu des trois cabas à sodium, puis le quatrième ne contenant que du chlorure double et de la cryolithe; on ferme alors toutes les ouvertures du four; une réaction très vive, accompagnée d'un bruit sourd, se manifeste aussitôt. Au bout d'un quart d'heure, la réaction s'est calmée; on ouvre les registres et on continue à chauffer en brassant de temps en temps la masse au moyen d'un ringard en fer ; au bout de trois heures la réduction est terminée et l'aluminium rassemblé au fond du bain liquide.

On procède alors à la coulée, qui comprend trois phases :

1° Coulée de la partie supérieure du bain, qui est formée par une matière fluide complètement exempte d'aluminium réduit et qui constitue les *scories blanches*. Cette coulée se fait en enlevant une brique de la première rangée supérieure du mur qui termine la sole en avant du four. Les scories blanches sont reçues dans un wagonnet en fer;

2° Coulée de l'aluminium en ouvrant le trou de la coulée situé à la partie inférieure du mur en briques. L'aluminium liquide est reçu dans un cubillot en fonte, dont le fond a été préalablement chauffé au rouge. Cet aluminium est immédiatement coulé dans une série de petits moules rectangulaires en fonte;

3° Coulée du reste du bain liquide, qui constitue les *scories grises*, elles sont, comme les scories blanches, formées par du chlorure de sodium et de la cryolithe, mais elles contiennent en plus de petites quantités d'aluminium non rassemblé. Cette coulée se fait en enlevant toutes les briques du petit mur qui termine la sole. Les scories sont reçues dans le cubillot même où s'est faite la coulée de l'aluminium après que celui-ci a été moulé; après refroidissement, on trouve toujours au fond du cubillot quelques grains d'aluminium.

Dans une bonne opération on retire d'une coulée 10^{kg},500 d'aluminium, qui est ainsi immédiatement livré au commerce.

AUTRES ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'ALUMINIUM

La réduction du chlorure d'aluminium par le sodium est le seul procédé de préparation de l'aluminium sanctionné par la pratique.

Mais de nombreux essais ont été tentés dans des voies différentes pour arriver à isoler ce métal.

Nous décrivons ici avec quelques détails la réduction du chlorure double d'aluminium et de sodium par la pile, et la réduction de la cryolithe par le sodium. Pour le reste, nous renverrons à l'article publié sur ce sujet dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, année 1876, p. 794.

RÉDUCTION DU CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM PAR LA PILE

Cette expérience qui, par hasard, a été réalisée simultanément par H. Sainte-Claire Deville en France, et par Bunsen en Allemagne, n'est autre chose que l'application du procédé déjà signalé par Bunsen pour la décomposition du chlorure de magnésium par la pile.

Pour préparer le bain à décomposer, H. Sainte-Claire Deville (1) chauffe, à 200 degrés environ, dans une capsule de porcelaine, un mélange de 2 parties de chlorure d'aluminium et de 1 partie de sel marin sec et pulvérisé. La combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur, et il en résulte un bain très fluide.

L'appareil qui sert à le décomposer comprend un creuset en porcelaine vernie,

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 452.

que par précaution on introduit dans un creuset de terre plus grand. Le tout est surmonté d'un couvercle de creuset percé d'une fente pour livrer passage à une lame de platine large et épaisse, qui sert d'électrode négative et d'un large trou dans lequel on introduit à frottement dur un vase poreux bien sec, dont le fond est maintenu à quelque distance du creuset de porcelaine ; il supporte un cylindre de charbon de cornue, qui sert d'électrode positive.

On verse le chlorure d'aluminium et de sodium fondu dans le creuset de porcelaine et dans le vase poreux, de façon qu'il s'élève à la même hauteur dans ces deux vases ; on chauffe l'appareil juste assez pour maintenir le bain en fusion, et on y fait passer le courant de quelques éléments Bunsen (deux suffisent à la rigueur).

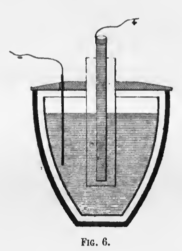


Fig. 6.

L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine ; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux ; il en résulte des fumées blanches, qu'on détruit en projetant de temps en temps dans ce vase du sel marin sec et pulvérisé.

Pour recueillir l'aluminium, on enlève la lame de platine lorsqu'elle est suffisamment chargée du dépôt métallique et salin. Après l'avoir laissé refroidir, on brise le dépôt et on replace de nouveau la lame dans le courant.

La matière ainsi détachée, fondue dans un creuset de porcelaine, et lavée à l'eau après refroidissement, abandonne une poudre métallique grise, qu'on fond sous une couche de chlorure double d'aluminium et de sodium pour la réunir en culot.

Bunsen (1) a adopté une disposition analogue : le creuset de porcelaine contenant le bain de chlorure double d'aluminium et de sodium maintenu en fusion était divisé à sa partie supérieure en deux compartiments par une cloison, afin de séparer le chlore libre de l'aluminium réduit. Les deux électrodes étaient en charbon de cornue. Pour réunir l'aluminium pulvérulent, Bunsen le fondait dans

(1) *Pogg. Ann.*, t. XCXII, p. 648.

le bain de chlorure double, en y ajoutant toutefois assez de sel marin pour que la température de fusion de ce bain fût voisine de celle de l'argent.

Sans avoir connaissance du travail de Bunsen, H. Sainte-Claire Deville (1) a employé également cette disposition, mais il fut conduit à l'abandonner parce que le charbon des cornues se dissocie entièrement dans le bain métallique, et qu'on perd une quantité considérable de chlorure double quand, après l'électrolyse, on réunit les globules métalliques par l'application d'une température élevée.

Il a reconnu qu'en continuant l'action de la pile à la plus haute température à laquelle on porte le bain, comme l'a fait Bunsen, on obtient de l'aluminium plus pur, quoique en moins grande quantité que par son procédé. En effet, à haute température, le chlorure de silicium se volatilise, et le fer réduit avec l'aluminium est transformé en protochlorure par le chlorure d'aluminium.

RÉDUCTION DE LA CRYOLITHE PAR LE SODIUM

La cryolithe ($Al^2Fl^3,3NaFl$), connue autrefois dans le commerce sous le nom de *soude minérale*, est une matière qui vient du Groenland, et qu'on employait jadis en Danemark et en Prusse pour faire du savon (p. 40). Fixe, anhydre, n'attirant pas l'humidité de l'air et pouvant se réduire en poudre fine, elle a paru à quelques expérimentateurs devoir être préférée au chlorure double d'aluminium et de sodium dans la préparation de l'aluminium.

Le premier échantillon retiré de la cryolithe au moyen du sodium a été obtenu par le docteur Percy, qui l'a présenté à l'Institution royale de la Grande-Bretagne dans sa séance du 30 mars 1855. C'est avec l'aluminium ainsi préparé que le docteur Percy parvint à préparer les alliages de l'aluminium avec la plupart des métaux.

Mais c'est à H. Rose qu'on doit le procédé le plus avantageux pour effectuer la réduction de la cryolithe par le sodium.

Voici les détails de ce procédé (2) :

Dans un creuset de fer, haut de 46 millimètres, large de 4 centimètres à sa partie supérieure, on introduit un mélange de cinq parties de cryolithe finement pulvérisée et de deux parties de sodium. Après avoir fortement tassé ce mélange, on le recouvre avec un poids de chlorure de potassium égal à celui de la cryolithe employée, et on ferme le creuset avec un bon couvercle en porcelaine. Le creuset est chauffé pendant une demi-heure au moyen d'une flamme de gaz alimentée par un courant d'air. Après refroidissement, la masse fondue est détachée du creuset à l'aide d'un ciseau et de coups de marteau.

Pour en isoler l'aluminium, on la met à digérer pendant douze heures dans des vases en platine ou en argent et on la divise ensuite dans un mortier; les globules d'aluminium les plus volumineux sont enlevés à la main; pour recueillir

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 27 et 35.
(2) *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 152 et, *Ann. de chim. et de phys* (3), t. XLV, p. 369.

le reste, il faut d'abord traiter la masse par de l'acide nitrique étendu, afin de rendre brillants les petits globules, les sécher et la passer au tamis de soie; l'aluminium reste sur le tissu et la poudre fine d'alumine de cryolithe passe au travers.

L'aluminium pulvérulent est ensuite fondu dans un creuset de porcelaine sous une couche de chlorure double d'aluminium et de sodium.

Le métal obtenu par H. Rose était quelquefois pur, mais souvent très ferrugineux.

H. Sainte-Claire Deville a opéré dans des conditions analogues (1).

Un mélange finement pulvérisé de cryolithe et de sel marin est disposé par couches dans un creuset de porcelaine, en alternant avec des couches de sodium. La couche supérieure est de la cryolithe pure, qu'on recouvre de sel marin. On chauffe le mélange jusqu'à fusion complète, et, après l'avoir agité avec un tuyau de pipe, on laisse refroidir. En cassant le creuset, on trouve souvent l'aluminium réuni en gros globules faciles à séparer. Ce métal contient toujours du silicium, qui augmente l'intensité de la teinte bleuâtre naturelle de l'aluminium.

Wöhler (2) a montré qu'on pouvait obtenir de l'aluminium pur par le même procédé en employant un creuset ordinaire en terre.

Il faut, pour cela, mélanger la cryolithe finement pulvérisée avec un poids égal d'un fondant composé de 7 parties de sel de cuisine et de 9 parties de chlorure de potassium. Le mélange est disposé par couches alternatives avec du sodium dans le creuset (50 parties du mélange pour 10 de sodium) et porté jusqu'à sa température de fusion.

L'aluminium ainsi obtenu est exempt de silicium, mais il ne représente guère que le tiers de l'aluminium contenu dans la cryolithe.

Malgré son faible rendement, ce procédé de préparation de l'aluminium a été quelque temps employé dans l'usine des frères Tissier, à Amfreville-la-mi-Voie, près de Rouen. Aujourd'hui il est totalement abandonné.

La cryolithe a été également traitée à l'usine de Nanterre, par un procédé différent, en vue de l'extraction de l'aluminium qu'elle contient. Mais le métal ainsi obtenu contenait du phosphore; aussi a-t-on renoncé à l'emploi exclusif de la cryolithe dans l'extraction de l'aluminium, mais on l'a conservé à titre de fondant.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, 451.
(2) *Ann. der chemie und pharm.*, t. XCIX, p. 255.

ANALYSE DE L'ALUMINIUM DU COMMERCE (1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aluminium	88,85	92,969	96,253	92,60	92,5	96,16	94,7	»	»	97,20
Silicium..........	2,87	2,149	0,454	0,45	0,7	0,47	3,7	0,04	0,12	0,25
Fer..............	2,40	4,882	3,293	7,55	6,8	3,37	1,6	1,62	2,26	2,40
Cuivre...........	6,38	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Plomb.	traces	»	»	»	»	»	»	»	»	traces
Sodium.	»	traces	traees	»	»	»	»	»	»	»

1. Parisien d'après Salvétat.
2. Id. id.
3. Berlinois, d'après Mallet.
4. Parisien, employé à La Haye.
5. Id. d'après Dumas.
6. Parisien, d'après Dumas.
7. De Bonn, d'après Kraut.
8. } De Morin et C[ie], à Nanterre, d'après
9. } Kraut
10. Même provenance, d'après Sauerwein.

(1) Extrait du *Moniteur scientifique*, du D[r] Quesneville. p. 798, 1876.

APPLICATIONS DE L'ALUMINIUM

Depuis que l'aluminium a été préparé en grand par H. Sainte-Claire Deville, ce métal a reçu de nombreuses applications. Sa belle couleur, sa légèreté, son inoxydabilité à l'air et au contact de l'acide sulfhydrique, son innocuité pour la santé, et la grande facilité avec laquelle il se laisse travailler, sont des propriétés qui lui assurent pour toujours une place importante parmi les métaux usuels.

On a d'abord préparé avec l'aluminium des objets de parure et des articles de luxe. Le premier objet produit avec ce métal était un hochet destiné au Prince impérial (1856), qui venait de naître.

On en a fait ensuite des bijoux, des médailles, des incrustations et des moulages ciselés pour la marqueterie et les meubles de luxe. Il est surtout merveilleusement propre à la bijouterie fine, par suite de son aptitude à la fonte et au travail de la ciselure, des beaux reflets de ses surfaces guillochées, de sa couleur même, qui rehausse celle de l'or, et de l'absence de toute odeur.

Plus tard, la légèreté de l'aluminium l'a fait employer pour les tubes de lorgnettes et les pince-nez. Dans les instruments de physique et surtout dans les appareils délicats, où il faut éviter l'inertie des grandes masses, l'aluminium remplace avec avantage les autres métaux; indépendamment de son usage pour la construction des fléaux de balance, il est employé pour obtenir les divisions du gramme. On en a fabriqué aussi des fourreaux de sabre, des poignées d'épée, des aigles pour les drapeaux de l'armée française, dont le poids ordi-

naire se trouvait ainsi notablement diminué. Enfin, avec de l'aluminium étiré en fil fin, on a fait des dentelles, des broderies et des passementeries. Pour tous ces usages, l'aluminium est plus avantageux que l'argent, car les objets sont plus légers et ne se ternissent pas.

La résistance de l'aluminium à la plupart des agents qui attaquent les métaux usuels l'a fait employer à la confection des ustensiles de cuisine; on en a vu figurer un grand nombre à l'Exposition universelle de Londres de 1863. Mais l'avantage de la vaisselle en aluminium n'a pas été suffisamment compris, et ce genre d'ustensiles a presque aujourd'hui complètement disparu.

De même, les bijoux en aluminium ne se voient presque plus; ce métal ne sert plus guère que pour les instruments d'optique et de chirurgie.

Cependant l'industrie de l'aluminium n'a pas à craindre pour son existence; elle est assurée, comme nous allons le voir, par les nombreux usages des alliages de ce métal.

ALLIAGES DE L'ALUMINIUM

L'aluminium se combine directement avec la plupart des métaux; le plus souvent la combinaison s'effectue sous l'influence d'une température élevée et est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière.

De petites quantités d'un métal étranger suffisent pour modifier les propriétés de l'aluminium, et, réciproquement, de faibles doses de celui-ci changent les propriétés des métaux auxquels il est associé.

Les alliages d'aluminium les plus fréquemment employés sont ceux de cuivre, d'argent et d'étain; ils doivent leurs nombreux usages à leur belle couleur, à leur résistance à la plupart des agents chimiques et à la facilité avec laquelle ils se laissent travailler.

Alliages de l'aluminium avec le cuivre. Bronzes d'aluminium. — Le cuivre et l'aluminium se combinent facilement, et les alliages ainsi obtenus présentent un grand intérêt pour l'industrie.

Par l'addition d'une partie de cuivre, l'aluminium devient dur, cassant et prend une couleur blanc-bleuâtre; l'alliage à 5 pour 100 de cuivre est cependant encore assez malléable, mais si la proportion s'élève au-dessus de 10 pour 100, l'alliage ne se laisse plus travailler.

Les alliages dont la teneur en cuivre est supérieure à 80 pour 100 sont d'une couleur jaune; si cette proportion s'élève au-dessus de 85 pour 100, l'alliage, tout en présentant une grande résistance, est très malléable, susceptible d'un très beau poli; sa couleur rappelle en même temps celle de l'or.

Les alliages dont la teneur en aluminium varie de 5 à 10 pour 100, sont spécialement connus sous le nom de *bronzes d'aluminium.* Ils ont été signalés par le docteur Percy en 1855, ce sont les travaux de H. Sainte-Claire Deville et Debray qui les ont fait connaître au public.

Le bronze d'aluminium contenant 5 pour 100 de ce dernier métal a l'éclat et la couleur de l'or; en outre, il est susceptible d'un beau poli; aussi est-il utilisé

dans l'orfèvrerie d art. En même temps sa grande dureté et sa ténacité l'ont fait employer dans la fabrication des coussinets de tour.

Le bronze d'aluminium à 10 pour 100 a la couleur de l'or vert (alliage d'or et d'argent). Il est plus dur et plus tenace que le précédent, et en même temps il est très ductile et malléable; il se moule avec une perfection extrême, son grain est très fin; enfin il résiste mieux que le bronze ordinaire au choc et au frottement.

Toutes ces précieuses propriétés lui ont créé de nombreuses applications; aujourd'hui il remplace le bronze ordinaire dans la fabrication des pièces de résistance tels que coussinets de tour à grande vitesse, navettes de tisserands, objets d'art de grand volume, cuirasses, casques, fourreaux de sabre, harnais, etc.

Le plaqué d'aluminium est fréquemment employé en Angleterre pour la construction de réflecteurs; car la fumée de la houille, de même que le gaz d'éclairage, ne peuvent le ternir.

Les alliages contenant moins de 5 pour 100 en aluminium sont plus mous que les précédents; ils sont cependant encore plus durs que l'or monnayé; ils ont la couleur de l'or pur, et prennent un très beau poli.

Dans les ateliers de M. Christophle à Paris, on fabrique des objets d'art avec un bronze d'aluminium à 2 pour 100, qui se prête bien au travail du burin et du ciseau.

L'alliage à 1 pour 100 en aluminium a presque la couleur rouge du cuivre; toutefois il fond plus facilement que ce métal, et par là même il est plus apte que lui à remplir les formes, de manière que les moulages ne présentent plus de points creux. Il ne s'oxyde pas pendant la coulée; sa dureté et sa ténacité sont plus grandes que celles du cuivre, mais il est cependant tout aussi malléable que ce métal (1) (Tissier).

Les alliages de cuivre et d'aluminium s'obtiennent en fondant ensemble les deux métaux en proportions convenables; la combinaison de ces deux métaux est toujours accompagnée d'un très grand dégagement de chaleur, et ne peut se réaliser que dans des creusets très réfractaires.

Il est nécessaire d'employer soit le cuivre précipité galvaniquement, soit le cuivre pur d'affinage.

Avec le cuivre du commerce, les alliages sont de mauvaise qualité.

Evrard prépare les bronzes d'aluminium par une méthode indirecte : il prépare d'abord un alliage d'aluminium et de fer en calcinant fortement un mélange d'alumine, de charbon, de fer ou d'oxyde de fer; il traite ensuite cet alliage par le cuivre; à la température de fusion des métaux, le cuivre s'empare de l'aluminium et met le fer en liberté.

Quelle que soit la méthode employée pour les préparer, ces bronzes sont toujours très fragiles; mais par une série de fusions et de solidifications successives, on leur fait acquérir la solidité et la ténacité qui leur sont nécessaires.

(1) XLIII p. 885.

Alliages de l'aluminium avec le fer. — L'aluminium s'allie directement au fer avec la plus grande facilité ; il suffit, pour s'en assurer, d'agiter une tige de fer dans de l'aluminium fondu ; elle se recouvre d'une couche de ce dernier métal, qui lui donne le même aspect que si elle était étamée.

L'alliage à 5 pour 100 de fer est dur, cassant, beaucoup plus difficilement fusible que l'aluminium (1).

L'alliage à 7 pour 100 possède les mêmes propriétés, avec une structure cristalline ; si la proportion de fer s'élève à 10 pour 100, l'alliage ressemble au sulfure d'antimoine (2).

Toutefois M. Debray affirme qu'une teneur de 7 à 9 pour 100 en fer n'entraîne aucun changement appréciable dans les propriétés de l'aluminium.

L'alliage qui a pour formule $AlFe^4$ a été préparé en fondant 2 parties d'aluminium, 5 parties de limaille de fer et 1 partie de chaux. Il se laisse suffisamment bien travailler et laminer ; il se rouille au contact de l'air atmosphérique.

L'addition de charbon en poudre aux substances précédemment employées a permis d'obtenir l'alliage qui a pour formule Al^2Fe^3 ; celui-ci est absolument inaltérable dans l'air humide, même contenant des vapeurs nitreuses (3).

Enfin, si l'on porte à la fusion un mélange composé de 10 parties d'aluminium, 5 parties de chlorure de fer et 20 parties de chlorure de potassium et de sodium, on obtient, après refroidissement, un régule qui, traité par l'acide sulfurique très étendu, abandonne des prismes à 6 pans, couleur de fer, ayant pour formule Al^3Fe (4).

On a aussi préparé des alliages d'aluminium et de fer en calcinant un mélange d'alumine, de charbon et de fer ou d'oxyde de fer (Benzon).

Ces alliages communiquent à l'acier des propriétés très remarquables ; ainsi l'addition de l'aluminium dans la proportion de 8 pour 1000 donne à l'acier toutes les qualités du meilleur Bombay-wood. Les objets fabriqués avec cet acier, traités par l'acide sulfurique étendu, sont susceptibles de présenter les stries ondulées que l'on trouve généralement sur l'acier de Damas.

Alliages de l'aluminium avec l'argent. — Ils sont très faciles à former par fusion directe des deux métaux ; leur dureté est généralement supérieure à celle de l'aluminium, néanmoins ils sont tout aussi faciles à travailler que ce dernier métal et dans certains cas plus fusibles que lui.

Les alliages qui contiennent 100 parties d'aluminium et 5 parties d'argent, de même que ceux qui contiennent 100 parties d'argent pour 5 parties d'aluminium, possèdent une belle couleur et sont susceptibles de prendre un beau poli ; leur dureté est comparable à celle des monnaies ordinaires d'argent à 10 pour 100 de cuivre (5).

(1) Tissier, *loc. cit.*
(2) Deville, *De l'aluminium*.
(3) Calvert et Johnson, *Philosoph. Mag.* (4), t. X, p. 240.
(4) Michel, *Ann. der chemie und pharm.*, t. CXV, p. 102.
(5) Tissier, *loc. cit.*

L'alliage à 95 d'aluminium et 5 d'argent est blanc, élastique et dur; il est employé dans la fabrication des lames des couteaux à dessert.

Enfin l'alliage formé en fondant poids égaux d'aluminium et d'argent possède la dureté du bronze (1).

Alliages de l'aluminium avec l'étain. — Une petite quantité d'étain rend l'aluminium cassant; mais une faible proportion d'aluminium alliée à l'étain rend ce métal plus dur et plus élastique; un pareil alliage, d'ailleurs facile à travailler, peut avantageusement remplacer l'étain dans la plupart de ses usages.

Les alliages les plus recommandés sont ceux qui contiennent 5, 7 ou 19 pour 100 d'aluminium.

Autres alliages de l'aluminium. — L'alliage formé de 99 parties d'or pour 1 d'aluminium possède la couleur de l'or vert; il est très dur, mais il est cependant encore malléable; si la proportion d'aluminium s'élève à 10 pour 100, l'alliage est blanc, cristallin et cassant; l'alliage à 5 pour 100 d'aluminium est cassant comme du verre (2).

Amalgame d'aluminium. — Tissier a fait voir que l'aluminium préalablement mouillé avec les alcalis caustiques se combine facilement avec le mercure (3); l'alliage qui en résulte est très cassant; l'aluminium qu'il contient décompose l'eau, s'oxyde facilement au contact de l'air et se comporte en tout comme un métal alcalin terreux.

L'aluminium se combine facilement avec le sodium; si la combinaison contient 2 pour 100 de ce dernier métal, elle décompose facilement l'eau; cette circonstance a donné lieu à des pertes notables d'aluminium dans les débuts de sa fabrication.

Les alliages avec le zinc sont employés pour souder l'aluminium; ils sont susceptibles de prendre un très beau poli. L'alliage à 97 d'aluminium et 3 de zinc est encore malléable, mais celui qui contient 30 d'aluminium et 70 de zinc est blanc, cristallin et très cassant.

CHLORURE D'ALUMINIUM

$Al^2Cl^3 = 134$

PRÉPARATION

Finement divisé, l'aluminium brûle dans un courant de chlore; il en résulte du chlorure d'aluminium, qui se sublime (Wöhler).

(1) Debray, *loc. cit.*
(2) *Ibid.*
(3) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 51.

Le chlorure d'aluminium pur s'obtient en chauffant un mélange d'alumine et de charbon dans un courant de chlore.

Cette méthode, imaginée par Œrstedt, fut appliquée par Wöhler de la manière suivante :

On calcine d'abord, dans un creuset couvert, une pâte formée en mélangeant de l'alumine et du charbon en poudre avec du sucre et de l'huile. La masse charbonneuse ainsi obtenue est ensuite soumise à l'action d'un courant de chlore dans un tube de porcelaine porté au rouge. La vapeur de chlorure d'aluminium se condense dans une allonge en verre adaptée au tube de porcelaine assez près du fourneau pour que le tube ne soit pas obstrué par le chlorure condensé.

Liebig préparait le mélange d'alumine et de charbon en ajoutant un léger excès de chlorure de baryum à cinq parties d'alun débarrassé de fer, afin d'en séparer l'acide sulfurique. Après avoir ajouté au liquide filtré 5 parties de sucre ou d'amidon, il évaporait à sec et calcinait.

Pour éviter toute perte de chlorure d'aluminium, Bunsen conseille de chauffer le mélange d'alumine et de charbon dans un large ballon, sur le col duquel se trouve adapté le col d'un ballon renversé. Un large tube qui traverse le fond de ce dernier ballon amène le chlore jusqu'à la partie inférieure du premier ; le chlorure d'aluminium se condense en totalité dans le ballon supérieur.

PROCÉDÉ DE H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE

Le chlorure d'aluminium étant l'une des matières premières qui sont employées dans la préparation de l'aluminium, H. Sainte-Claire Deville s'est appliqué à le produire le plus économiquement possible ; nous allons décrire successivement les dispositions auxquelles il s'est arrêté dans la construction des appareils.

I. *Préparation dans les laboratoires.* — On mélange intimement de l'alumine provenant d'un alun ammoniacal fortement calciné et bien exempt de fer, avec 40 pour 100 de son poids de charbon pulvérisé ou de noir de fumée, et l'on ajoute assez d'huile pour en faire une pâte consistante.

Cette pâte, calcinée au rouge vif dans un creuset fermé pour décomposer l'huile, donne une masse cohérente, que l'on brise en petits fragments et que l'on introduit dans une cornue en grès, vernie et tubulée, d'une capacité de 10 litres environ.

Par la tubulure on fait arriver dans cette cornue un courant de chlore sec, en même temps qu'on la porte au rouge dans un fourneau spécial.

Dans les premiers moments, il s'échappe par le col de la cornue de l'eau provenant du charbon alumineux, qui est très hygrométrique. Lorsque le chlorure d'aluminium commence à distiller, on ajoute au col de la cornue un entonnoir en grès ou en porcelaine, qu'on maintient adhérent au moyen d'un peu d'amiante et d'un lut formé de bourre de vache et de terre à poêle.

A la suite de l'entonnoir vient une cloche à douille, qu'on unit à l'entonnoir avec le même lut que précédemment.

Le chlorure d'aluminium se dépose dans l'entonnoir et dans la cloche sous

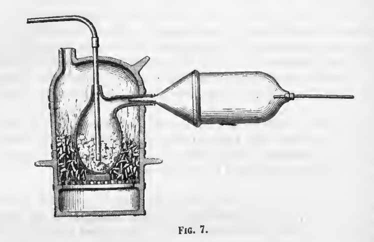


Fig. 7.

forme de croûtes cristallines. Quand une cloche est pleine, on l'enlève et on la remplace de suite par une autre.

II. *Préparation industrielle.* — Pour préparer le chlorure d'aluminium en grandes quantités, H. Sainte-Claire Deville a remplacé le mélange d'huile, de charbon et d'alumine par un mélange d'alumine et de goudron, la cornue tubulée par une cornue à gaz, et le récipient en verre par une petite chambre en briques, recouverte en faïence vernissée. La figure montre la disposition de tous ces appareils.

La cornue à gaz, de 300 litres environ, était placée verticalement dans une sorte de cheminée où circulait la flamme d'un foyer F, renversée par l'autel P. A sa partie inférieure, la cornue était percée d'une ouverture carrée X, que l'on pouvait fermer au moyen d'une brique maintenue par une vis de pression V ; à sa partie supérieure, elle était fermée par une plaque Z en brique réfractaire, percée d'une ouverture pour l'introduction du mélange d'alumine et de charbon.

Un tube en porcelaine, garanti contre l'action de la flamme au moyen d'un creuset de terre rempli d'un mélange d'argile et de sable, traversait en O la paroi de la cornue et amenait le chlore jusqu'au centre du charbon alumineux.

Les vapeurs de chlorure d'aluminium, après avoir traversé le conduit Y, arrivaient dans une chambre L, de 1 mètre de large et $1^{m},20$ de haut, garnie intérieurement de plaques de faïence et fermée en M par une ou deux plaques de même nature. A sa partie inférieure se trouve une ouverture, à laquelle sont adaptés des tuyaux en bois garnis intérieurement de plomb et destinés à conduire les gaz dans une cheminée à bon tirage.

Avant de mettre l'appareil en marche, il faut en dessécher soigneusement toutes les parties. Quand la chambre L, en particulier, ne contient plus d'humidité, on introduit le charbon alumineux dans la cornue préalablement portée au

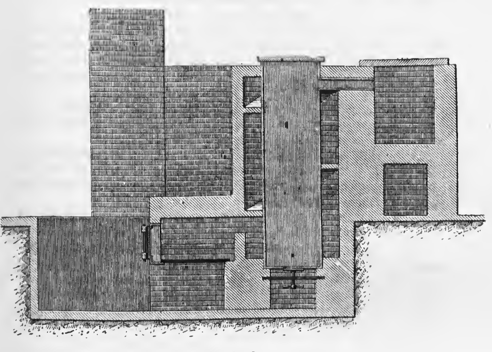


Fig. 8.

rouge et on y fait arriver le chlore. A mesure que la masse s'affaisse, on remplit la cornue par l'ouverture W, et de temps en temps on évacue le charbon dépouillé d'aluminium par l'ouverture V.

CHLORURE ANHYDRE

Propriétés. — Le chlorure d'aluminium brut est une substance cristallisée, colorée habituellement en jaune par du chlorure de soufre et du chlorure de fer.

Pour le purifier, on peut le sublimer, sous la pression atmosphérique ordinaire, sur du fer métallique ; le perchlorure de fer se transforme en protochlorure non volatil; le chlorure de soufre donne du sulfure et du protochlorure de fer (H. Sainte-Claire Deville).

M. Dumas le sublime une seconde fois sur de l'aluminium divisé.

Mais, par ces procédés, la purification est incomplète ; le chlorure contient souvent encore des traces de fer. Il est préférable de recourir à la méthode suivante, due à Weber.

On introduit le chlorure d'aluminium avec de l'aluminium en poudre dans un tube fermé à l'une de ses extrémités; après avoir courbé ce tube, on scelle l'autre extrémité, et on le chauffe; le chlorure fond sous la pression de sa vapeur, et se décolore peu à peu au contact de l'aluminium; il est facile de le sublimer ensuite dans la deuxième branche du tube.

Ainsi purifié, le chlorure d'aluminium est une masse blanche, composée de cristaux brillants, de forme hexagonale; il se sublime sans fondre sous la pression atmosphérique ordinaire; toutefois, chauffé rapidement et en grande masse, il peut fondre et même entrer en ébullition; sa vapeur se condense entre 180 et 185 degrés.

Sa densité de vapeur, à 350 degrés, est 9,34; à 440 degrés, 9,34 (1).

Le chlorure d'aluminium fume à l'air; il est décomposé par la vapeur d'eau atmosphérique, et ses fumées contiennent de l'acide chlorhydrique.

Un courant de vapeur d'eau le décompose rapidement en acide chlorhydriqu et alumine. Le potassium et le sodium le décomposent au-dessous du rouge. Le zinc est sans action sur lui. L'oxygène en dégage du chlore au rouge, mais ne le décompose qu'incomplètement (2).

Avec la chaux, au rouge blanc, il donne du corindon; avec la magnésie, du corindon et du spinelle (Daubrée). Si on le distille avec de l'acide sulfurique anhydre, il dégage du chlore et de l'acide sulfureux; il reste du sulfate d'alumine (H. Rose).

Le chlorure d'aluminium se combine avec l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore, les chlorures de soufre, de sélénium et de tellure, et enfin avec les chlorures métalliques. Ces combinaisons seront étudiées plus loin.

COMPOSITION

	Dumas.	Weber.	Calculé.	
Al^2........	20,52	»	27,50	20,54
Cl^3........	79,48	79,29	106,50	79,46
	100,00		134,00	100,00

CHLORURE HYDRATÉ ($Al^2Cl^3,12HO$)

Au contact de l'air, le chlorure d'aluminium tombe en déliquescence; il se dissout dans l'eau en faisant entendre un sifflement et dégageant beaucoup de chaleur.

La même dissolution s'obtient également en traitant l'alumine hydratée par l'acide chlorhydrique étendu, ou par double décomposition entre le sulfate d'alumine et le chlorure de baryum en dissolution.

(1) H. Sainte-Claire Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. XLV, p 821

(2) Berthelot. *Mécanique chimique*, t. II, p. 482.

Évaporée à l'air, elle dépose des prismes hexagonaux, terminés par un rhomboèdre de 138 degrés environ.

On obtient ces cristaux mieux formés en chauffant en tubes scellés de l'hydrate d'alumine avec de l'acide chlorhydrique concentré (von Hauer, *Jahresb.*, 1860, p. 132).

Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux abandonnent de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et ne laissent que de l'alumine pure qui conserve la forme des cristaux primitifs. Ils sont déliquescents, et facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Leur dissolution aqueuse agit comme antiseptique; chauffée en tube scellé, elle dépose de l'alumine anhydre (de Sénarmont).

Par évaporation, elle ne saurait fournir de cristaux anhydres.

CHLORURE D'ALUMINIUM ET PERCHLORURE DE PHOSPHORE

Ces deux chlorures peuvent se combiner directement; le chlorure double qui en résulte, étant moins volatil que chacun de ses composants, peut être facilement débarrassé de celui des deux qui a été employé en excès.

Baudrimont (1) a obtenu cette même combinaison par la réaction de l'aluminium sur le perchlorure de phosphore en excès.

Weber (2) est arrivé au même résultat en chauffant au rouge l'alumine dans la vapeur de perchlorure de phosphore; il se forme en même temps de l'oxychlorure de phosphore.

Le chlorure double ainsi formé est, à la température ordinaire, une masse blanche, facilement fusible, et cristallisable par refroidissement. Il n'est volatil qu'au-dessus de 400 degrés; par une sublimation lente, il se transforme en flocons blancs, fumant à l'air et décomposables par l'eau. Si on le chauffe avec du chlorure de potassium, il dégage du perchlorure de phosphore et se transforme en chlorure double d'aluminium et de potassium.

Sa composition répond à la formule $Al^2Cl^3,PhCl^5$.

	Weber.	Baudrimont.	Calculé.	
Al^2........	»	»	8,03	27,50
Ph........	9,18	8,64	9,06	31,00
Cl^8........	82,00	79,60	82,91	284,00
			100,00	342,50

CHLORURE D'ALUMINIUM ET OXYCHLORURE DE PHOSPHORE

Ces deux corps se combinent directement à chaud; le produit de la réaction est soluble dans l'oxychlorure en excès, et, par suite d'un refroidissement très

(1) Baudrimomt, *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. II, p. 41

(2) Weber, *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 375.

lent, il s'en sépare sous forme d'aiguilles incolores ; on les débarrasse facilement de l'oxychlorure en excès en les chauffant dans un courant d'air sec.

La combinaison ainsi formée fond à 165 degrés et bout sans décomposition au rouge ; elle est déliquescente dans l'air humide, et décomposable par l'eau.

Sa formule est Al^2Cl^3, PhO^2Cl^3 (1).

	Trouvé.	Calculé.
Al^2	9,07	9,57
Ph	10,15	10,79
Cl^6	73,93	74,06
O^2	»	5,58
		100,00

CHLORURE D'ALUMINIUM ET ACIDE SULFHYDRIQUE

Cette combinaison s'obtient en sublimant du chlorure d'aluminium dans un courant d'hydrogène sulfuré ; on la débarrasse ensuite de l'excès de ce dernier corps au moyen d'un courant d'hydrogène ; elle donne par sublimation de beaux cristaux incolores.

Au contact de l'air, elle tombe rapidement en déliquescence, et perd de l'hydrogène sulfuré.

L'eau la décompose avec dégagement de chaleur ; il se forme alors une dissolution chargée de soufre, de chlorure d'aluminium, et il se dégage de l'acide sulfhydrique. Elle paraît également abandonner une petite quantité de ce gaz sous l'action de la chaleur (2).

CHLORURE D'ALUMINIUM ET TÉTRACHLORURE DE SOUFRE

La combinaison de ces deux chlorures s'obtient en distillant un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de soufre ordinaire (S^4Cl^2) dans un courant de chlore ; les vapeurs blanches qui en résultent se condensent par refroidissement, et donnent une masse cristalline jaune.

Cette substance fond à 100 degrés ; elle peut être distillée sans altération dans un tube scellé à deux branches.

Elle est décomposable par l'eau avec dégagement de chaleur ; du soufre devient libre, et la dissolution contient de l'alumine avec les acides chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux.

Sa composition s'exprime par la formule $2\,Al^2Cl^3, S^2Cl^4$ (3).

(1) Casselman, *Ann. der pharm. und chem.*, t. XCVIII, p. 220.
(2) Wöhler.
(3) Weber, *Pogg. Ann.*, t. CIV, p. 421.

	Trouvé.		Calculé.	
Al^4.........	»	»	12,45	55,0
S^2.........	8,88	8,15	7,26	32,0
Cl^{10}........	80,16	80,53	80,29	355,0
			100,00	442,0

CHLORURE D'ALUMINIUM ET TÉTRACHLORURE DE SÉLÉNIUM

La combinaison séléniée correspondante à la précédente se prépare en chauffant en tube scellé le mélange des deux chlorures.

On obtient ainsi un liquide qui contient la combinaison cherchée, mélangée avec le chlorure de sélénium qu'on a mis en excès. Soumis à la distillation, ce liquide abandonne d'abord ce dernier composé, et on obtient ensuite le chlorure double, beaucoup moins volatil.

Il constitue, à la température ordinaire, une masse jaune qui fond à 100 degrés; il se dissout dans l'eau en dégageant de la chaleur et abandonnant quelques traces de sélénium.

CHLORURE D'ALUMINIUM ET HYDROGÈNE PHOSPHORÉ

Le chlorure d'aluminium absorbe l'hydrogène phosphoré lentement à froid; chauffé jusqu'à sa sublimation dans un courant rapide de ce gaz, il l'absorbe, au contraire, en grande quantité; la combinaison ainsi formée se sublime et prend l'état cristallisé en se condensant.

Elle est décomposée par l'eau et la dissolution aqueuse d'ammoniaque, et elle dégage de l'hydrogène phosphoré. Sa composition répond à la formule $PhH^3,3\,Al^2Cl^3$ (1).

	H. Rose.	Calculé.	
PhH^3..............	8,71	7,81	34
$3\,Al^2Cl^3$............	91,29	92,19	402
	100,00	100,00	436

CHLORURE D'ALUMINIUM ET AMMONIAQUE

Le chlorure d'aluminium absorbe le gaz ammoniac sec en grande quantité; la combinaison qui en résulte peut se liquéfier par suite de l'élévation de température qui accompagne sa formation; elle a pour formule $Al^2\,Cl^3, 3Az\,H^3$.

Elle se sublime dans un courant d'hydrogène; elle abandonne alors de

(1) H. Rose, *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LI, p. 28

l'ammoniaque et donne naissance à une combinaison qui a pour formule Al^2Cl^3, AzH^3 (1).

SPINELLES CHLORÉS

Le chlorure d'aluminium possède la propriété de se combiner avec les chlorures alcalins pour donner des spinelles chlorés dont la formule générale est : RCl, Al^2Cl^3. Ils ont été découverts par Degen (2) et étudiés par H. Sainte-Claire Deville (3). Ils sont fusibles vers 200 degrés et volatils au rouge ; ils sont, en outre, moins altérables que le chlorure simple ; lorsqu'on les dissout dans l'eau, on obtient un mélange des deux sels, qui cristallisent séparément.

Le plus important d'entre eux est le chlorure double d'aluminium et de sodium, à cause de son emploi dans la préparation de l'aluminium.

CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM ($Al^2Cl^3, NaCl$)

Ce composé peut s'obtenir en fondant ensemble les deux chlorures simples, ou bien en faisant arriver la vapeur de chlorure d'aluminium dans du sel marin fondu ; ou enfin, en faisant arriver un courant de chlore dans un mélange porté au rouge, d'alumine, de charbon et de sel marin ; c'est ce dernier procédé qu'on emploie dans l'industrie (voy. p. 16).

Lorsqu'il est pur, ce sel est incolore et cristallin, il fond à 185 degrés et se volatilise au rouge sans décomposition ; il est très hygroscopique, mais en masse fondue, il résiste plus facilement à l'action de l'air humide que le chlorure simple ; aussi lui a-t-il été préféré pour la préparation industrielle de l'aluminium.

BROMURE D'ALUMINIUM

$$Al^2Br^3 = 267,5$$

Weber (4) a obtenu ce composé en faisant couler lentement du brome sur de l'aluminium divisé. Au contact des deux corps, il se dégage assez de chaleur pour porter l'aluminium à l'incandescence ; il en résulte qu'une partie du brome se vaporise.

Le composé ainsi obtenu est rectifié par distillation sur de l'aluminium, en tube scellé.

(1) Persoz, *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. XLIV, p. 319.
(2) *Ann. der chem und pharm.*, t. XVIII, p. 332.
(3) *Ann. de chim et de phys.* (3), t. XLIII, p. 30.
(4) *Pogg. Ann.* t. CIII, p. 264.

Löwig a préparé le bromure d'aluminium en faisant passer de la vapeur de brome sur un mélange d'alumine et de charbon.

H. Sainte-Claire Deville et Troost (1) ont obtenu cette combinaison en chauffant de l'aluminium pur dans du brome, à une température voisine du rouge, dans un tube de verre. Il y a dégagement de chaleur et de lumière, et le produit se condense sous forme d'un liquide qui se solidifie en refroidissant. Pour le purifier, ils ont fait passer sa vapeur sur de l'aluminium chauffé au rouge.

Le bromure d'aluminium s'obtient ainsi sous forme de petites feuilles brillantes. Il est encore plus déliquescent que le chlorure d'aluminium; il fond à 93 degrés et donne naissance à un liquide limpide, mobile et incolore, qui bout à 260 degrés. Il se détruit sous l'action de la chaleur au contact de l'air; porté au rouge sombre dans l'oxygène sec, il s'enflamme, dégage du brome et produit de l'alumine (2) (Berthelot).

Il est facilement soluble dans le sulfure de carbone, et cette dissolution fume très fortement au contact de l'atmosphère.

Au contact de l'eau, il produit une réaction extrêmement vive; sa dissolution, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse une masse blanche cristallisée de bromure d'aluminium hydraté, $Al^2Br^3, 12HO$; on arrive au même résultat en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide bromhydrique; chauffé au contact de l'eau, cet hydrate se décompose en alumine et acide bromhydrique.

La densité à l'état solide du bromure d'aluminium anhydre est 2,54 (Deville et Troost). Elle a été prise dans de l'huile de naphte bien dépouillée d'eau et rapidement, afin d'éviter toute action dissolvante.

Sa densité de vapeur, prise dans la vapeur de soufre, est égale à 18,62. Densité calculée pour $Al^2Br^3 = 2$ volumes, 18,51 (Deville et Troost) (3).

Composition.	Trouvé.	Calculé.	
Al^2	»	10,29	27,5
Br^3	89,64 (Weber)	87,71	240,0
		100,00	267,5

IODURE D'ALUMINIUM

$$Al^2I^3 = 408,5$$

L'iode et l'aluminium se combinent directement sous l'action de la chaleur, et dégagent assez de chaleur pour porter le mélange des deux corps à l'incandescence.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVIII, p. 279.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 787.
(3) *Loc. cit.*

Il est nécessaire de prendre quelques précautions, si l'on veut préparer l'iodure d'aluminium par l'union de ses éléments.

Gustavson (1) recommande de chauffer, dans un courant d'acide carbonique sec, des feuilles ou des fils d'aluminium avec la centième partie environ de la quantité d'iode donnée par le calcul. Dès que le dégagement de la lumière s'est produit, et sans interrompre le courant gazeux, on ajoute le reste de l'iode petit à petit, et la réaction continue d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer. A la fin de l'opération, on chauffe pour liquéfier le composé, et on l'obtient enfin à l'état solide par refroidissement.

H. Sainte-Claire Deville et Troost (2) ont préparé l'iodure d'aluminium en chauffant dans un tube de verre, à une température voisine du rouge, de l'aluminium dans un courant de vapeur d'iode. Pour purifier le produit brut, on fait passer sa vapeur sur de l'aluminium porté au rouge.

Le composé ainsi obtenu est solide, cristallisable par fusion, incolore et fusible à 125 degrés.

Sa densité, à l'état solide, est 2,63. Il bout à 350 degrés. — Sa densité à l'état de vapeur prise à 440 degrés, déterminée par H. Sainte-Claire Deville et Troost, est égale à 27, tandis que la densité calculée, en supposant que $Al^2 I^3 = 2$ vol., est égale à 28,3.

Ces deux savants ont expliqué cette différence de la manière suivante (3) :

« L'iodure d'aluminium bout à 350 degrés, et, à quelques degrés au-dessus de cette température, il détone par son mélange avec l'air. Ainsi, de la vapeur d'iodure d'aluminium mélangée d'air fait explosion à l'approche d'un corps enflammé, et même, il pourrait arriver des accidents si on ne prenait la précaution de le distiller dans un gaz inerte ; la cornue où on ferait l'opération dans l'air volerait en éclats. Cette vapeur, arrivée au contact de l'air et légèrement surchauffée, brûle avec une flamme blanche en donnant de l'iode et de l'alumine. Il est évident, d'après cela, que l'iode et l'aluminium sont très facilement séparables par la simple action de la chaleur, et que l'iodure d'aluminium est partiellement décomposé à 440 degrés, ce qui explique l'anomalie observée. »

L'iodure d'aluminium se dissout facilement dans le sulfure de carbone ; si le liquide a été saturé à chaud, il laisse déposer par refroidissement l'iodure à l'état cristallisé. Il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther.

Il fume à l'air et se liquéfie par l'action de l'humidité ; il se dissout dans l'eau avec un vif dégagement de chaleur ; cette dissolution peut être également obtenue en ajoutant de l'alumine fraîchement précipitée à de l'acide iodhydrique bouillant.

Évaporée sur l'acide sulfurique, elle laisse un résidu blanc cristallisé d'iodure d'aluminium hydraté ayant pour formule $Al^2I^3, 12\,HO$, décomposable par la chaleur en eau, iode, acide iodhydrique et alumine.

(1) *Ann. der chem. und pharm.* t. CLXXII, p. 173.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVIII, p. 280.
(3) *Loc. cit.*

En contact avec le zinc ou l'aluminium, l'iodure d'aluminium décompose l'eau, l'alcool ou l'éther dès la température ordinaire.

Composition.	Trouvé (1).	Calculé.	
Al^2............	7,12	6,74	27,5
I^3............	93,20	93,26	381,0
	100,32	100,00	408,5

FLUORURE D'ALUMINIUM

FLUORURE ANHYDRE

$Al^2Fl^3 = 84,5$

Les procédés de préparation, ainsi que les propriétés de ce composé, ne sont connus que depuis les travaux de M. H. Sainte-Claire-Deville (2).

PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

I. Dans ses recherches sur la préparation du silicium à l'état cristallisé, ce savant chimiste a démontré que le fluorure d'aluminium se volatilise, et cristallise en se condensant, quand on fait réagir du fluorure de silicium sur de l'aluminium dans un tube de porcelaine porté au rouge. Le produit ainsi obtenu contient toujours du silicium, qu'on peut enlever au moyen d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

II. Pour préparer directement ce composé, H. Sainte-Claire Deville a adopté ensuite la disposition suivante : on arrose, avec l'acide fluorhydrique en excès, de l'alumine calcinée provenant de l'alun ammoniacal pur. L'alumine s'échauffe beaucoup, mais ne change pas d'aspect.

La matière, après avoir été desséchée, est introduite dans un tube de charbon de cornue, protégé contre l'action du feu par une enveloppe en terre réfractaire enduite à l'intérieur de terre à creuset. On chauffe l'appareil au rouge blanc, après y avoir fait passer un courant d'hydrogène qu'on maintient pendant l'opération pour faciliter la volatilisation du fluorure d'aluminium.

Brunner a montré plus tard (3) que l'alumine, chauffée au rouge dans un creuset de platine, absorbe l'acide fluorhydrique gazeux en quantité nécessaire pour former le fluorure d'aluminium, avec perte d'eau. Cette expérience, effectuée à température suffisamment élevée dans un appareil distillatoire, donnerait, comme la précédente, du fluorure d'aluminium cristallisé.

(1) Weber, *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 465.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 79; *Comptes rendus*, t. XLII, p. 49.
(3) *Pogg. Ann.*, t. XCVIII, p. 488.

III. On peut encore, d'après M. Sainte-Claire Deville, fondre un mélange à équivalents égaux de cryolithe et de sulfate d'alumine, ce qui donne du sulfate de soude et du fluorure d'aluminium. Si l'on traite ce mélange par l'eau, le fluorure d'aluminium reste insoluble ; après l'avoir lavé, on le distillera comme il a été dit ci-dessus (1).

IV. On peut enfin traiter, à très haute température, un mélange de fluorure de calcium et d'alumine par l'acide chlorhydrique gazeux (2).

Le mélange finement pulvérisé est introduit dans des nacelles de charbon, et celles-ci sont disposées dans un tube de charbon convenablement garanti contre l'action du feu et de l'air. A la chaleur blanche, on constate un dégagement d'eau très notable provenant de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'alumine ; en même temps, le fluorure d'aluminium distille et se condense sur les parties encore chaudes du tube, sous forme de belles trémies cubiques. Le chlorure de calcium reste dans les nacelles.

En faisant passer de l'acide fluorhydrique gazeux, chargé de vapeur d'eau, sur de l'alumine chauffée au rouge, M. Hautefeuille a obtenu, en même temps que du corindon, du fluorure d'aluminium cristallisé (3).

Propriétés. — Les cristaux de fluorure d'aluminium sont incolores, et très peu réfringents, comme ceux des autres fluorures ; ils se groupent fréquemment en trémies semblables à celles du sel marin ; ce sont des rhomboèdres (4) de 88°,30, insolubles dans l'eau et dans les acides, même dans l'acide sulfurique bouillant ; la dissolution bouillante de potasse les altère à peine ; on ne peut les attaquer que par le carbonate de soude au rouge clair.

Fondu avec de l'acide borique, le fluorure d'aluminium donne des cristaux de borate d'alumine (5).

Composition. — M. H. Sainte-Claire Deville a déterminé la composition du fluorure d'aluminium en le chauffant pendant cinq heures avec du carbonate de soude ; la matière ainsi obtenue est intégralement soluble dans l'eau à l'état d'aluminate de soude, on en précipite l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ; le fluor se détermine par différence.

Composition.	Trouvé.		Calculé.	
Al^2	31,5	32,4	32,54	27,5
Fl^3	»	»	67,46	57,0
			100,00	84,5

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXI, p. 333.
(2) *Ibid.* (3), t. XLIX.
(3) *Ibid.* (4), t. IV, p. 153.
(4) H. Sainte-Claire Deville, *ibid.* (3), t. LXI, p. 333.
(5) Frémy et Feil, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029

FLUORURE HYDRATÉ ($Al^2Fl^3,7\,HO$)

L'acide hydrofluosilicique dissout rapidement des quantités assez considérables d'alumine calcinée ou de kaolin. L'acide étant en excès, la liqueur tient en dissolution un fluosilicate d'alumine qui a pour composition :

$$3\,Si^2Fl^4,2\,Al^2Fl^3.$$

Quand on ajoute de l'alumine en excès et qu'on prolonge la digestion, le fluorure de silicium est décomposé, il se dépose de la silice, et il se forme du fluorure d'aluminium hydraté et soluble. Ce composé se dépose sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on évapore sa dissolution. Sa composition peut s'exprimer par la formule

$$Al^2Fl^3,7\,HO.$$

Il perd facilement de l'eau par l'action de la chaleur (1).

ACIDES HYDRO-FLUOALUMINIQUES

1° Si à une dissolution d'alumine dans l'acide hydrofluosilicique, fortement chargée d'acide, on ajoute de l'alcool fort, on précipite une matière huileuse qui se solidifie bientôt en cristallisant; elle a pour formule:

$$3\,Al^2Fl^3,2\,HFl,10\,HO$$

2° Si on évapore la liqueur acide au lieu de la traiter par l'alcool, il se dégage de l'acide, et il reste une matière cristalline qui, lavée à l'eau bouillante et séchée à l'air, a la composition suivante :

$$2\,Al^2Fl^3,HFl,10\,HO.$$

Ces deux acides fluoaluminiques, ainsi que le fluorure d'aluminium hydraté, s'obtiennent tout aussi facilement avec l'acide fluorhydrique. Ils sont tous trois exempts de silice et se résolvent au rouge en fluorure d'aluminium. Si l'on n'opère pas à l'abri de l'air, le composé ainsi obtenu est mélangé avec un peu d'alumine souvent cristallisée. Mais si l'on chasse l'eau et l'acide fluorhydrique à 400 ou 500 degrés environ dans un courant d'hydrogène sec, on obtient du fluorure d'aluminium pur et amorphe. Pour l'obtenir à l'état cristallisé, il faut

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXI, p. 330.

e volatiliser au rouge blanc dans l'hydrogène. C'est, d'après M. H. Sainte-Claire Deville, la manière la plus économique et la plus expéditive pour préparer cette belle substance.

Il existe une différence profonde entre le fluorure d'aluminium anhydre, lequel est insoluble dans l'eau et inattaquable par les acides, et ce même fluorure hydraté facilement soluble dans un liquide neutre.

Pour expliquer ce fait, on peut, d'après M. H. Sainte-Claire Deville, supposer qu'il existe un acide ayant pour composition :

$$Al^2Fl^3,3\,HFl,$$

et dont la *cryolithe* naturelle :

$$Al^2Fl^3,3\,NaFl,$$

serait le sel neutre aussi bien que la cryolithe de potasse :

$$Al^2Fl^3,3\,KFl,$$

qu'on peut préparer en versant dans un sel de potasse une solution d'alumine dans l'acide fluorhydrique.

Dans ce cas le fluorure d'aluminium soluble ne serait pas autre chose qu'un fluoaluminate neutre d'alumine :

$$Al^2Fl^3,Al^2Fl^3 + 14\,HO = 2(Al^2Fl^3 + 7\,HO),$$

c'est-à-dire de l'acide hydrofluoaluminique $Al^2Fl^3,3HFl$, dans lequel chaque équivalent d'hydrogène serait remplacé, d'après la règle ordinaire de formation des sels neutres d'alumine, par 2/3 d'équivalent d'aluminium.

L'acide hydrofluoaluminique s'obtient en partageant une certaine quantité d'acide fluorhydrique en deux parties égales, qu'on réunit de nouveau après qu'on a saturé l'une d'elles avec de l'alumine.

Saturée par un sel de soude, cette dissolution donne un précépité de *cryolithe* $Al^2Fl^3,3NaFl$.

La cryolithe s'obtient également en traitant par l'acide fluorhydrique en excès un mélange en proportions convenables d'alumine et de carbonate de soude, et évaporant pour chasser l'excès d'acide.

ÉTAT NATUREL DE LA CRYOLITHE

Cette matière dont le seul gîte important se trouve au bord de la mer, dans le fiord d'Arksak au Groenland, a été introduite en Europe vers 1855. Elle a d'abord été utilisée en Danemark et en Prusse sous le nom de soude minérale, comme matière propre à donner de la soude et des savons sodiques. Pour arriver à ce résultat, on la traitait, après l'avoir pulvérisée, par un lait de chaux,

à la température de l'ébullition de l'eau; si la chaux est bien dosée, et l'eau en quantité suffisante, la cryolithe se transforme en fluorure de calcium insoluble et en aluminate de soude avec excès de soude qui reste en dissolution.

Le savon qu'on fabriquait avec cet aluminate alcalin retenait une quantité d'eau énorme à cause de l'alumine ou du stéarate d'alumine qui peuvent s'y former.

On a encore essayé de mettre en liberté l'alumine de cet aluminate de soude, en faisant passer dans sa solution un courant d'acide carbonique gazeux; mais le précipité très dense ainsi formé, qu'on a pris pour de l'alumine pure parce qu'elle n'avait pas de goût alcalin, n'est en réalité qu'un carbonate double de soude et d'alumine.

A l'usine d'aluminium de Nanterre, on a voulu se servir de cette alumine pour en faire du chlorure double d'aluminium et de sodium, en la mélangeant avec du sel marin et du charbon. Mais on a reconnu dans les premiers produits de l'action du chlore sur ce mélange la présence du phosphore qui venait brûler dans les parties extérieures de l'appareil.

Le phosphore que contient toujours la cryolithe souille tous les produits qui en dérivent, et notamment l'aluminium fabriqué exclusivement avec cette substance ; aussi a-t-on renoncé à l'emploi exclusif de la cryolithe dans la préparation de l'aluminium ; mais on l'a conservée à titre de fondant.

La cryolithe se rencontre habituellement en masses compactes, blanches, translucides, avec l'éclat vitreux. Quelquefois, cependant, on y découvre des cristaux d'apparence cubique, mais qui appartiennent en réalité au système triclinique ; sa dureté est égale à 2,5 et son poids spécifique à 2,96.

Ce minéral fond au-dessous du rouge ; après refroidissement, la masse fondue prend l'aspect d'un verre laiteux.

Maintenu en fusion, en présence de l'air humide, ou dans un courant de vapeur d'eau, il perd de l'acide fluorhydrique et du fluorure de sodium, et laisse pour résidu de l'alumine pure.

Un courant électrique décompose la cryolithe en fusion, et met l'aluminium en liberté (1) (Deville). On arrive à un meilleur résultat en décomposant un mélange en fusion de cryolithe et de sel marin.

La cryolithe est aisément décomposée par le sodium ; on a essayé, à plusieurs reprises, d'utiliser cette réaction pour préparer industriellement l'aluminium, mais on a dû y renoncer complètement (voy. p. 20 et 21).

Le magnésium décompose également la cryolithe en fusion et met l'aluminium en liberté.

Si l'on attaque la cryolithe finement pulvérisée par un lait de chaux porté à l'ébullition, ce minéral est complètement décomposé, pourvu qu'il y ait 6 équivalents de chaux pour chaque équivalent de cryolithe ; cette attaque peut se faire dans des vases en plomb ou en bois qu'on chauffe avec de la vapeur d'eau.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 82.

D'après H. Rose, on obtient ainsi une dissolution d'aluminate de soude et un précipité de fluorure de calcium (1):

$$Al^2Fl^3,3\,NaFl + 6\,CaO = 6\,CaFl + Al^2O^3,3\,NaO.$$

Mais, d'après Tissier (2), les produits de la réaction dépendent de la quantité de chaux employée.

Si l'on emploie la quantité théorique, on obtient de l'aluminate de soude, de l'aluminate de chaux, du fluorure de sodium et du fluorure de calcium. Avec un faible excès de chaux, on obtient les deux mêmes aluminates, du fluorure de calcium et de l'hydrate de soude. Enfin, si la chaux est en très grand excès, toute l'alumine est précipitée avec la chaux et la liqueur ne contient plus que de l'hydrate de soude.

Pour pouvoir utiliser l'aluminate de chaux contenu dans le dépôt, il faut le chauffer avec une solution de carbonate de soude; on obtient ainsi de l'aluminate de soude et du carbonate de chaux insoluble.

On a vu ci-dessus comment ce mode de décomposition a été essayé industriellement pour faire des savons et pour obtenir de l'alumine.

Au lieu de précipiter l'aluminate de soude ainsi obtenu par l'acide carbonique pour avoir de l'alumine, on a proposé d'y ajouter à chaud un excès de cryolithe en poudre très ténue; il se forme dans ces conditions de l'alumine et du fluorure de sodium:

$$Al^2O^3,3\,NaO + Al^2Fl^3,3\,NaFl = 2\,Al^2O^3 + 6\,NaFl.$$

Comme l'alumine se précipite sous forme d'une poudre très ténue, elle tend à envelopper la cryolithe. Il faut donc aussi préalablement pulvériser très finement cette dernière substance et remuer pendant toute la durée de l'opération.

On a aussi proposé de faire bouillir la solution de fluorure de sodium ainsi obtenue avec de la chaux ou de la baryte afin d'obtenir de la soude caustique.

Enfin R. Wagner a conseillé de substituer la baryte à la chaux dans l'attaque de la cryolithe, afin d'obtenir comme résidu du fluorure de baryum au lieu de fluorure de calcium; de cette façon, en traitant le résidu par du sulfate de soude, on aurait du fluorure de sodium, qu'on peut facilement transformer en soude caustique, comme on vient de le voir.

L'acide sulfurique dissout facilement la cryolithe sous l'action de la chaleur; 1 équivalent de cryolithe exige 6 équivalents d'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide fluorhydrique, et la liqueur contient en dissolution du sulfate d'alumine et du sulfate de soude; en concentrant cette dissolution, le sulfate de soude se dépose, on peut le transformer en carbonate de soude par le procédé Leblanc, quant à l'eau mère, on peut aussi l'utiliser pour obtenir de l'alun. Ce mode de décomposition de la cryolithe a été appliqué industriellement à Copenhague, mais on a dû l'abandonner à cause des inconvénients qui résultent du dégagement de l'acide fluorhydrique.

(1) *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 157.
(2) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 628.

La cryolithe finement pulvérisée est aisément décomposée par une lessive de soude portée à l'ébullition. Si la solution sodique marque au moins 30 degrés Baumé, le fluorure de sodium se dépose et l'aluminate de soude reste en dissolution; ces deux sels se séparent assez facilement en concentrant la liqueur à froid, à cause du peu de solubilité du fluorure de sodium (1) (Schuh) :

$$Al^2Fl^3,3NaFl + 6(NaO,HO) = 6NaFl + Al^2O^3,3NaO + 6HO.$$

Cryolithe artificielle. — I. Si, au contraire, la solution de soude est très étendue, les deux sels restent en dissolution; si on traite alors la liqueur par un courant d'acide carbonique, on obtient un précipité qui a rigoureusement pour composition: $Al^2Fl^3,3NaFl$ (Schuh).

Cette réaction permet donc de retirer de la cryolithe le fluorure double d'aluminium et de sodium à l'état de pureté.

II. Pour obtenir ce composé, on peut encore ajouter de l'hydrate d'alumine à une solution de fluorhydrate de fluorure de sodium jusqu'à ce que la réaction acide ait disparu (Berzelius).

III. Si l'on opère avec du fluorure de sodium NaFl, la liqueur contient la moitié du sodium à l'état d'aluminate de soude :

$$6NaFl + 2Al^2O^3 = Al^2Fl^3,3NaFl + Al^2O^3,3NaO.$$

IV. Enfin ce fluorure double peut encore se préparer, comme l'a fait H. Sainte-Claire Deville, en traitant par l'acide fluorhydrique en excès un mélange d'alumine hydratée et de carbonate de soude (1 pour 100 d'alumine pour 3 pour 100 de soude). On évapore la liqueur et on calcine le résidu pour chasser l'excès d'acide.

D'après ce même savant, le précipité obtenu en ajoutant du sel marin à une dissolution d'alumine dans l'acide fluorhydrique en excès a aussi la même composition que la cryolithe.

Composition.	Berzelius.	Schuh.	Deville.	Calculé.
Sodium......	32,93	34,9	31,70	32,82
Aluminium...	13,00	13,0	12,75	13,06
Fluor........	54,07	53,1	55,55	54,12
	100,0	100,0	100,00	100,00

H. Sainte-Claire Deville a aussi trouvé dans la cryolithe naturelle des traces de phosphore et d'acide vanadique.

(1) *Jahresb.*, 1863, p. 193.

ALUMINE

$Al^2O^3 = 51,5$

L'alumine, le seul degré d'oxydation connu de l'aluminium, se rencontre fréquemment dans la nature à l'état cristallisé.

Lorsque les cristaux sont opaques, incolores ou faiblement colorés en brun par l'oxyde de fer, ils portent le nom de *corindon;* colorés en rouge par de l'oxyde de chrome, ils portent le nom de *rubis;* quelques traces de cobalt les rendent bleus, ils s'appellent alors *saphir.*

La *topaze orientale* n'est autre chose que du corindon jaune; l'*améthyste orientale* est du corindon de couleur pourpre.

La densité de ces différentes espèces de cristaux varie entre 3,6 et 4,18; ils sont presque aussi durs que le diamant; leur poussière est fréquemment employée pour user et polir. L'émeri est de l'alumine cristallisée mélangée à de l'oxyde de fer; cette substance sert, à cause de sa dureté, à user et polir le fer, les cristaux naturels, l'acier, etc.; le papier de verre est du papier imprégné de colle forte et saupoudré d'émeri.

L'alumine cristallisée est inattaquable par les acides concentrés; pour la dissoudre, il faut recourir à la potasse caustique en fusion, ou bien au bisulfate de potasse; on arrive encore à ce résultat, en l'attaquant par l'acide sulfurique en vase clos. Le corindon est cristallisé en rhomboèdres, l'angle des cristaux naturels est de 122°26'30"; celui des cristaux artificiels est de 122°25' (Ebelmen).

L'alumine amorphe s'obtient en calcinant l'hydrate ou les sels d'alumine ; on emploie principalement dans ce but le sulfate d'alumine ou l'alun ammoniacal.

On peut aussi préparer l'alumine au moyen de l'alun ordinaire; pour cela, on maintient l'alun pendant deux heures au rouge ; on traite ensuite le produit de la calcination par une solution sodique renfermant en soude le dixième de l'alun employé; on évapore à sec, on calcine au rouge et finalement on lave à l'eau.

Le résidu est de l'alumine exempte d'acide sulfurique.

La poudre blanche, douce au toucher, ainsi obtenue, est insoluble dans l'eau; si elle n'a pas été trop fortement chauffée, elle est difficilement soluble dans les dissolutions acides ou salines étendues, mais elle se dissout facilement dans ces solutions concentrées. Sa densité augmente avec la température à laquelle on la soumet ; elle est égale à 3,75, si l'alumine a été portée au rouge seulement; elle s'élève à 3,8, après calcination pendant six heures dans un fourneau à vent; elle devient 3,9 à la température des fours à porcelaine. Dans ces conditions l'alumine amorphe possède presque la dureté du corindon; elle fait feu au briquet et ne se laisse pas entamer par la lime.

L'alumine fond au chalumeau à gaz tonnant; elle arrive, sans passer par l'état pâteux, à former un liquide clair, qui, après refroidissement, forme un verre transparent et quelquefois cristallisé, tellement dur qu'il peut servir à couper le verre; il possède d'ailleurs toutes les propriétés du corindon.

L'alumine pure n'est pas attaquée par le chlore, même au rouge ; mais un

mélange de charbon et d'alumine fortement chauffé dans un courant de chlore, donne du chlorure d'aluminium :

$$Al^2O^3 + 3\,C + 3\,Cl = Al^2Cl^3 + 3\,CO.$$

Sous l'action du sulfure de carbone, u rouge blanc, l'alumine se transforme en sulfure d'aluminium.

REPRODUCTION DU CORINDON

L'alumine amorphe a pu être transformée artificiellement en cristaux qui par leurs formes et leurs autres propriétés physiques, sont identiques avec ceux du corindon naturel. On est arrivé à ce résultat par des procédés très nombreux et très différents les uns des autres; nous allons les passer succinctement en revue.

I. Ebelmen a soumis à la haute température des fours à porcelaine un mélange composé de 1 partie d'alumine amorphe et de 4 parties de borate de soude. Sous l'action de la chaleur, l'alumine se dissout d'abord dans le borax, elle cristallise ensuite au fur et à mesure que le dissolvant s'évapore. On isole les cristaux en traitant, après refroidissement, la masse vitreuse dans laquelle ils sont disséminés, au moyen des acides étendus. Leur poids spécifique est 3,928. Les cristaux ainsi obtenus sont fréquemment accompagnés d'aiguilles de borate d'alumine; on peut éviter la formation de ce composé, et faire en même temps grossir les cristaux de corindon, en ajoutant au borax de la silice ou bien du carbonate de soude ou de baryte. Ebelmen recommande les mélanges suivants :

I	II
10 parties d'alumine,	4 parties d'alumine,
4 — de silice,	6 — de carbonate de soude,
10 — de borax.	16 — de borax.

En ajoutant en outre au mélange 1/100 de son poids d'oxyde de chrome, on obtient des cristaux de corindon colorés en rouge ; ils constituent le rubis artificiel.

Cette méthode a été appliquée par Ebelmen à la minéralisation d'un grand nombre d'oxydes et de silicates (1).

II. La méthode suivante, due à MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron, a été appliquée avec non moins de succès à la reproduction de ces espèces chimiques.

Elle consiste à faire agir à très haute température un fluorure métallique sur l'acide borique; il en résulte un oxyde métallique cristallisé et du fluorure de bore volatil. S'agit-il d'obtenir du corindon ? On dispose à la partie supérieure d'un creuset de charbon contenant du fluorure d'aluminium une nacelle

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 213, et t. XXXIII, p. 34.

de platine contenant de l'acide borique; le tout est porté, dans un bon fourneau à vent, à une température aussi haute que possible. Après refroidissement, le creuset est tapissé de beaux cristaux de corindon, parmi lesquels se trouvent de grandes lames rhomboïdales qui peuvent avoir jusqu'à 1 centimètre de côté; on rencontre quelquefois aussi des rhomboèdres de 86 degrés.

Une petite quantité de fluorure de chrome ajoutée au mélange primitif permet d'obtenir le saphir et le corindon. Si le fluorure de chrome se trouve en grande quantité dans ce mélange, on obtient des cristaux de corindon vert, qui contiennent jusqu'à 25 pour 100 de sesquioxyde de chrome (1).

III. M. Gaudin a obtenu le corindon en chauffant, au moyen d'un fourneau à vent, dans un creuset brasqué, un mélange à poids égaux, préalablement calciné et pulvérisé, d'alun et de sulfate de potasse, ou d'alumine et de sulfure de potassium. Après plusieurs lavages à l'eau régale faible et à l'eau ordinaire, il a obtenu un sable fin, incolore, contenant de volumineux cristaux de corindon.

L'alumine cristallise au contact du sulfure de potassium, et la présence du charbon empêche évidemment de colorer les cristaux au moyen d'un oxyde métallique (2).

IV. M. Hautefeuille a obtenu du corindon en faisant passer un courant d'azote chargé d'acide fluorhydrique et de vapeur d'eau sur de l'alumine amorphe, disposée dans un tube de platine chauffé à la température de ramollissement de la porcelaine.

Après refroidissement, la partie intérieure du tube qui a été la plus fortement chauffée est tapissée de cristaux de corindon; les parties où la température a été moins élevée sont recouvertes de cristaux de fluorure d'aluminium (3).

V. MM. Fremy et Feil ont employé avec succès le procédé suivant :

Dans un creuset en argile réfractaire, on dispose parties égales d'alumine et de minium ; ce mélange est maintenu au rouge vif pendant longtemps ; après refroidissement, la masse fondue se partage en deux couches distinctes : l'une est un verre à base de plomb, l'autre contient des cristaux de corindon, que l'on peut isoler en traitant la masse qui les contient par l'acide fluorhydrique et les alcalis. Leur densité est comprise entre 4,0 et 4,1.

On peut les colorer en rouge-rubis en ajoutant au mélange primitif 2 à 3 pour 100 de bichromate de potasse ; on les colore en bleu par l'addition d'un peu d'oxyde de cobalt et de bichromate de potasse (4).

VI. M. Debray a aussi obtenu de très beaux cristaux d'alumine en portant à très haute température un mélange de phosphate d'alumine et de sulfate de potasse ou de soude en excès. Il en résulte de l'alumine cristallisée et du phosphate alcalin qui se volatilise en partie.

Ce même savant a encore obtenu du corindon en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur de l'aluminate de soude : ce qui donne du chlorure de sodium et de l'alumine cristallisée.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. V, p. 104.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 716.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IV, p. 163.
(4) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.

Ou bien encore en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de phosphate d'alumine et de chaux. Il en résulte de l'alumine cristallisée et un chlorophosphate de chaux (wagnérite).

VII. M. Daubrée a également reproduit le corindon en faisant passer du chlorure d'aluminium en vapeur sur de la chaux portée au rouge (1).

VIII. Enfin de Sénarmont a montré qu'en chauffant à 350 degrés une solution étendue de chlorure d'aluminium, on obtient un mélange de corindon et de diaspore Al^2O^3,HO. Ces deux corps se trouvent toujours associés dans la nature.

HYDRATES D'ALUMINE

1° *Alumine insoluble dans l'eau.* — Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès à une dissolution de chlorure d'aluminium, ou de nitrate d'alumine, on obtient un hydrate gélatineux d'alumine.

Si l'on traite de la même manière du sulfate d'alumine ou de l'alun, le précipité retient de l'acide sulfurique ; c'est un sel basique. — On peut éviter cet inconvénient en ajoutant goutte à goutte la dissolution d'alun dans l'ammoniaque maintenue en excès ; ou, mieux encore, dissoudre le premier précipité dans l'acide chlorhydrique et le reprécipiter par l'ammoniaque.

La précipitation de l'alumine peut également se faire au moyen du carbonate ou du sulfhydrate d'ammoniaque ; parce que les acides carbonique et sulfhydrique ne se combinent pas avec l'alumine.

On obtient un hydrate d'alumine plus dense, mais de même composition que le précédent, et toujours exempt de fer, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution étendue et froide d'aluminate de soude.

Le précipité d'alumine hydratée est une masse gélatineuse, incolore et transparente ; par dessiccation, il devient granuleux ou se réduit en une fine poussière qui happe à la langue ; bien lavé et desséché à 100 degrés, il a pour formule $Al^2O^3,3HO$; il est insoluble dans l'eau, et soluble dans les acides et les alcalis caustiques. Toutefois l'alumine précipitée des aluminates est insoluble dans l'acide acétique.

Maintenu pendant vingt heures dans l'eau bouillante, le précipité précédent devient opaque ; si ensuite on le dessèche à 100 degrés, il a pour formule $Al^2O^3,2HO$; de plus, il est insoluble dans les acides et les alcalis étendus (2) (Péan de Saint-Gilles).

Cet hydrate d'alumine a encore été obtenu par Löwe, en précipitant par le chlorhydrate d'ammoniaque une solution d'alumine dans les alcalis (3).

Ces deux hydrates abandonnent toute leur eau à la chaleur rouge.

Ils ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 57.
(3) *Jahresb.*, 1860, p. 132.

De Bonsdorff (1) a, le premier, fait connaître un procédé qui permet de reproduire la *gibbsite*.

Il suffit, pour cela, de dissoudre jusqu'à refus de l'hydrate d'alumine humide dans une solution tiède de potasse et de conserver la dissolution filtrée dans un flacon hermétiquement bouché.

Au bout de quelques jours les cristaux commencent à se déposer sur les parois du verre, et leur dépôt augmente pendant deux ou trois semaines ; ils sont trop petits pour que leur forme puisse être déterminée exactement, cependant on voit qu'ils sont terminés en pyramides.

Si l'on expose la solution précédente à l'air libre, le dépôt d'hydrate est plus abondant, à cause de l'action de l'acide carbonique de l'air sur les alcalis ; mais alors les cristaux sont remplacés par des grains arrondis semblables à ceux de la gibbsite naturelle, $Al^2O^3,3HO$.

Le corps ainsi obtenu est extrêmement peu soluble à froid dans les acides ; il se dissout avec une grande lenteur dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais un peu plus vite dans l'acide sulfurique chaud.

Becquerel (2), pour arriver au même résultat, a conseillé la disposition suivante :

Dans un vase cylindrique contenant une dissolution d'alumine dans la potasse, on suspend un tube de verre fermé à sa partie inférieure par une membrane en parchemin et rempli d'une dissolution de chlorure d'aluminium. Il se forme dans le compartiment extérieur des croûtes d'hydrate d'alumine de plusieurs millimètres d'épaisseur, d'où on peut extraire des grains transparents, biréfringents, qui, portés au rouge, perdent de l'eau sans changer d'aspect.

Si on remplace le chlorure d'aluminium par l'acide chlorhydrique, on arrive à obtenir de petites feuilles cristallines, qui ont pour formule $Al^2O^3,3HO$.

Lorsque l'alumine a perdu son eau par la calcination, elle est devenue très difficilement soluble dans les acides ; cependant, si on la laisse digérer pendant longtemps avec de l'acide chlorhydrique concentré, on parvient à la transformer en chlorure d'aluminium hydraté ; mais son meilleur dissolvant est l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; sous l'action de la chaleur, l'alumine est alors facilement transformée en sulfate d'alumine.

On peut encore attaquer l'alumine au moyen des hydrates de potasse ou de soude fondus au creuset d'argent ou même des carbonates alcalins. Il en résulte des aluminates solubles.

Lorsqu'elle n'a pas été calcinée au-dessus du rouge, l'alumine réabsorbe l'eau : dans l'air humide son poids peut augmenter jusqu'à 15 pour 100. Cette propriété d'absorber facilement l'eau et de la retenir énergiquement, que l'alumine communique à l'argile, est la cause de l'influence salutaire que cette substance exerce sur les terres cultivées, qui, par cette influence, résistent mieux à la sécheresse et conservent l'eau nécessaire à la végétation.

L'absorption de l'eau par l'argile calcinée au-dessous du rouge sombre est

(1) *Pogg. Ann.*, t. XXVII, p. 275.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1081 et t. LXXIX, p. 82.

accompagnée d'un dégagement de chaleur, mais on n'a jamais pu constater la ormation d'hydrates définis dans ces conditions. En chauffant à 240 ou 250 degrés de l'alumine faiblement calcinée avec de l'eau dans un tube de verre, Mitscherlich a pu obtenir un hydrate dont la teneur en eau était voisine de celle du diaspore, Al^2O^3,HO (1).

L'hydrate d'alumine récemment précipité absorbe facilement les matières organiques ; aussi, lorsqu'on le met en digestion avec les dissolutions des couleurs végétales, il se combine avec ces couleurs et les enlève complètement à leurs dissolutions. On le démontre en chauffant une décoction de cochenille avec de l'alumine en gelée ; celle-ci se colore en rouge, et, si on jette le tout sur un filtre, la liqueur passe complètement incolore.

Les précipités formés par l'alumine et les matières colorantes portent le nom de *laques ;* on les utilise dans la peinture et dans l'impression des papiers de tenture ; le teinturier tire aussi un très grand parti de la formation de ces laques, en employant la plupart des sels d'alumine pour fixer les matières colorantes sur les tissus.

L'alumine hydratée ou l'argile sont aussi employées pour la purification des eaux potables, pour la clarification du sucre, etc., etc.

Industriellement l'alumine s'extrait de ses silicates (argile, feldspath, scories des hauts fourneau..); nous étudierons plus loin le traitement de ces substances en vue de la préparation du sulfate d'alumine et des aluns ; on la retire également de la cryolithe et de la bauxite ; nous avons déjà vu ci-dessus comment on traite la bauxite pour obtenir l'alumine destinée à la préparation de l'aluminium ; il nous restera à étudier le traitement de ces substances pour la préparation du sulfate d'alumine.

2° *Alumine soluble de Graham.* — Cette modification a été obtenue par la dialyse d'une dissolution d'alumine dans le chlorure d'aluminium.

Graham (2) a constaté qu'une dissolution neutre de chlorure d'aluminium se diffuse sans aucune décomposition ; mais, si l'on a préalablement dissous dans le chlorure d'aluminium un excès d'alumine hydratée, le chlorure seul est éliminé par la diffusion, et l'alumine hydratée, ne retenant que peu ou point d'acide, reste seule et à l'état soluble.

Une dissolution d'alumine dans l'acétate d'alumine se comporte de la même façon.

Il arrive fréquemment que l'alumine se coagule sur le dialyseur avant que l'acide chlorhydrique ait entièrement disparu ; en tout cas, la dissolution d'alumine pure, si étendue qu'elle soit, ne peut être conservée liquide au bout de quelques jours. La dissolution à 0,5 pour 100 ne se coagule pas par l'ébullition, mais elle se prend instantanément si on la concentre de moitié.

L'alumine soluble se coagule par l'addition de traces de sels, d'alcalis ou d'acides ; quelques gouttes d'eaux de source produisent le même résultat ; elle ne peut être transvasée d'un verre dans un autre sans se prendre en gelée, à

(1) *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 261.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXV, p. 175.

moins que les verres n'aient été lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée,

Les colloïdes, la gomme et le caramel la précipitent également, tandis que le sucre et l'alcool sont sans action sur elle.

Sous sa forme soluble l'alumine est un mordant et possède d'ailleurs toutes les propriétés de la base des aluns ordinaires. Placée sur un papier rouge de tournesol, elle se coagule, et forme autour de la goutte liquide un anneau bleuâtre, décelant une action faiblement alcaline.

Puisque l'alumine soluble se coagule si facilement en présence d'une quantité très petite d'un sel quelconque et d'une dissolution d'ammoniaque, il n'est pas étonnant que cette modification ne se produise jamais dans les circonstances ordinaires de la précipitation de l'alumine.

3° *Métalumine soluble.* — Cette variété d'alumine soluble, notablement différente de celle de Graham, a été obtenue par Walter Crum au moyen du biacétate d'alumine.

Pour se procurer ce sel, on prépare d'abord l'acétate neutre d'alumine, en précipitant du sulfate d'alumine par l'acétate de plomb ; la dissolution d'acétate neutre, portée à 37 degrés environ, fournit un précipité qui est le biacétate d'alumine $Al^2O^3, 2\,C^4H^3O^3 + 2\,HO$; on le redissout en le maintenant dans l'eau bouillante pendant une heure et demie ; mais il convient pour cela d'y ajouter 200 parties d'eau pour chaque partie d'alumine.

Si on maintient ensuite cette dissolution en vase clos, à la température de l'ébullition de l'eau, pendant dix jours et dix nuits, l'acide acétique et l'alumine se séparent ; on reconnaît qu'il en est ainsi à ce que la dissolution exhale fortement l'odeur acétique.

Pour éliminer cet acide, on étend la liqueur de façon qu'elle contienne pour chaque partie d'alumine 400 parties d'eau, et on la porte à l'ébullition en remplaçant de temps en temps l'eau qui s'évapore.

Le papier de tournesol indique le moment où il ne reste plus d'acide acétique.

Il reste alors une solution d'alumine incolore, transparente et sans saveur ; évaporée au bain-marie, elle laisse un résidu qui, desséché à 100 degrés, a pour composition $Al^2O^3,2HO$. Cet hydrate est donc une modification allotropique de l'hydrate insoluble de Péan de Saint-Gilles.

L'alumine soluble de Walter Crum est coagulée par l'addition d'une petite quantité d'acide ou d'alcali, il se forme alors un aluminate avec excès d'alumine insoluble, ou un sous-sel d'alumine également insoluble. Un excès d'alcali ou d'acide redissout à chaud le coagulum en donnant des aluminates ou des sels ordinaires.

Elle n'a pas d'action sur la teinture de tournesol et ne peut jouer le rôle de mordant comme l'alumine soluble de Graham.

ÉTAT NATUREL DES HYDRATES D'ALUMINE

1. Al^2O^3,HO. — Il existe un minéral répondant à cette formule, c'est le *diaspore*. On le rencontre en masses cristallines, translucides, ou en cristaux

appartenant au système rhombique. Leur poids spécifique est 3,413 ; ils se déshydratent et décrépitent au chalumeau, puis se réduisent en poussière sous l'action de la chaleur ; ils sont insolubles dans l'acide chlorhydrique.

II. $Al^2O^3,2HO$. — La *bauxite* paraît renfermer cet hydrate, mais ce corps contient encore du sesquioxyde de fer et de la silice ; il sera étudié avec détails à propos de l'industrie du sulfate d'alumine, mais on rappellera ici ses principales propriétés.

L'acide chlorhydrique lui enlève le sesquioxyde de fer seulement ; il abandonne à chaud son alumine à l'acide sulfurique modérément étendu et à une dissolution alcaline concentrée ; si on le calcine avec du carbonate de soude, il fournit, sans fondre, de l'aluminate de soude soluble dans l'eau (voy. l'*Industrie de l'aluminium*).

III. $Al^2O^3,3HO$. — La *gibbsite* répond à cette formule ; c'est un minéral qu'on rencontre en forme de stalactites, ou en petits cristaux monocliniques ; sa densité est 2,4 ; il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. Il perd à peu prés 2 équivalents d'eau vers 300 degrés ; il n'abandonne le reste qu'au rouge vif.

ALUMINATES

L'alumine peut se combiner avec les oxydes métalliques et donner ainsi des sels, parmi lesquels ceux de potasse, de soude, de baryte et de strontiane sont seuls solubles ; les autres existent dans la nature et ont été, pour la plupart, obtenus à l'état cristallisé.

Aluminate de potasse. — Il a été préparé par M. Fremy (1). On dissout dans la potasse de l'alumine précipitée au moyen du carbonate d'ammoniaque ; ou bien on fait fondre dans un creuset d'argent de l'alumine anhydre et de la potasse, et on reprend la masse par l'eau.

Concentrée dans le vide, l'une ou l'autre de ces deux dissolutions laisse déposer des cristaux durs et brillants d'aluminate de potasse ; pour éliminer toute trace de dissolution alcaline, il convient de dissoudre ces cristaux et de les faire cristalliser plusieurs fois de suite. Ils ont pour formule $KO,Al^2O^3,3HO$.

Le sel ainsi obtenu est blanc, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; lorsqu'on étend sa dissolution d'une grande quantité d'eau, on en précipite de l'alumine, et une combinaison plus riche en potasse que la première reste dans la liqueur.

Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine...........	40,6	40,99
Potasse...........	37,5	37,52
Eau..............	21,2	21,49
	99,3	100,00

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XII, p. 362.

Aluminate de soude. — Il n'a pas encore été obtenu à l'état cristallisé. On a vu, à propos de la préparation industrielle de l'aluminium qu'on l'obtient en chauffant au rouge 2 parties de bauxite finement pulvérisée et 1 partie de carbonate de soude ; la masse ne fond pas, elle se fritte seulement; on la reprend ensuite par l'eau, qui lui enlève un aluminate de soude très soluble.

Il importe que la bauxite soit exempte de silice, sinon il se formerait, pendant la fusion, un silico-aluminate insoluble, qui retiendrait ainsi en pure perte une certaine quantité d'alumine et de soude.

La dissolution d'aluminate de soude peut servir à préparer de l'alumine exempte de fer; il suffit de faire passer dans cette dissolution un courant d'acide carbonique en prenant la précaution de la maintenir froide ; l'alumine ainsi précipitée ne retient que quelques millièmes de carbonate de soude. Si toutefois le courant était extrêmement lent, le précipité pourrait contenir de notables quantités de ce dernier sel.

L'eau de chaux donne dans la dissolution d'aluminate de soude un précipité gélatineux dont la composition correspond à celle de l'aluminate de chaux.

M. Mallard a montré que l'alumine, chauffée au rouge avec une quantité équivalente de carbonate de soude, donne un aluminate de soude, qui a pour formule NaO,Al^2O^3 (1). Ce même composé prend aussi naissance avec un excès de carbonate de soude. C'est un corps de couleur blanche, qui présente une cassure conchoïdale ; il est aisément fusible, il se dissout complètement dans l'eau froide et se recouvre à l'air d'une couche de carbonate de soude.

Si l'on traite la cryolithe, finement pulvérisée, par un lait de chaux à l'ébullition, ou bien si on la porte au rouge avec de la craie et qu'on reprenne par l'eau le produit de la calcination, on obtient du fluorure de calcium insoluble, et une dissolution d'aluminate de soude. Teissier attribue à ce composé la formule $Al^2O^3,3NaO$ (2). L'acide carbonique donne dans cette dissolution un précipité grenu et très dense d'alumine retenant encore du carbonate de soude, et la chaux fournit de l'aluminate de chaux et de l'hydrate de soude.

Nous avons déjà vu (p. 41) que l'aluminate de soude ainsi préparé ne peut pas être utilisé pour la fabrication des savons, et que l'alumine qu'on en retire n'a pu trouver aucun emploi dans l'industrie ; aujourd'hui, du moins en Europe, la cryolithe est toujours remplacée par la bauxite. Tous les essais qui ont été tentés pour transformer en aluminate de soude l'alumine que contient cette substance sont exposés plus loin.

Aluminate de baryte. — D'après H. Sainte-Claire Deville (3), ce composé s'obtient en fondant au rouge un mélange d'alumine et de baryte caustique ou de carbonate de baryte. L'aluminate se dissout dans environ dix fois son poids d'eau, et cristallise en ajoutant de l'alcool à sa dissolution dans l'eau.

Les cristaux ainsi obtenus sont rapidement altérés par l'acide carbonique de l'atmosphère. Ils ont pour formule $Al^2O^3,BaO + 4HO$.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVIII, p. 105.
(2) *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 102, et t. XLVIII, p. 628.
(3) *Ibid.*, t. LIV, p. 327.

L'aluminate de baryte peut aussi être préparé au moyen des deux méthodes suivantes dues à Gaudin (1).

Un mélange d'alumine et de chlorure de baryum porté au rouge dans un courant de vapeur d'eau dégage de l'acide chlorhydrique, et cède à l'eau un aluminate de baryte soluble.

Le même aluminate s'obtient également en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur un mélange porté au rouge d'alumine, de sulfate de baryte et de charbon ; le soufre se dégage, partie à l'état libre, partie à l'état de sulfure de carbone, acide sulfureux et hydrogène sulfuré.

Ebelmen a obtenu l'aluminate de baryte par voie sèche, sous forme de cristaux agissant sur la lumière polarisée, en chauffant, dans un four à porcelaine, un mélange d'alumine, de carbonate de baryte et d'acide borique. Ces cristaux étaient exempts de corindon.

Aluminates de chaux. — I. L'hydrate d'alumine précipite complètement l'eau de chaux, et donne ainsi naissance à un aluminate de chaux. Ce composé prend également naissance si on ajoute de l'eau de chaux ou un lait de chaux à une solution d'aluminate de potasse dans l'eau ; ou bien encore en ajoutant du chlorure de calcium à une dissolution d'aluminate de potasse ou à une dissolution formée de 2 parties d'alun et de 10 parties d'hydrate de potasse (2) (Pelouzo). Il contient toute l'alumine qui était primitivement en dissolution. Il a pour formule Al^2O^3,CaO.

II. En faisant bouillir la solution d'aluminate de soude avec de l'eau de chaux, on obtient un précipité gélatineux ayant pour formule $Al^2O^3,3CaO$. Portée au rouge blanc, cette combinaison donne un verre parfaitement fondu, qui, traité après refroidissement par l'acide borique à l'ébullition, donne un nouveau composé ayant pour formule $3CaO,2Al^2O^3$ (3) (Tissier).

III. En portant à la plus haute température que puisse donner un bon fourneau à vent un mélange intime de parties égales d'alumine et de craie, H. Sainte-Claire Deville a obtenu une scorie translucide, semblable à de l'empois desséché, dans laquelle se trouvaient des géodes pleines de cristaux arrondis sur les arêtes et sur les sommets. Ce même savant lui a attribué la formule CaO,Al^2O^3, et en la mélangeant avec de l'alumine s'en est servi pour faire des creusets réfractaires (4).

Rivot pense qu'il se forme un aluminate de chaux dans la cuisson de la chaux hydraulique ou des ciments ; par son hydratation sous l'eau, cet aluminate contribuerait, conjointement avec le silicate de chaux, au durcissement de ces matières.

Ebelmen a préparé par sa méthode générale (voyez ci-dessous) l'aluminate de chaux cristallisé, qui a pour formule Al^2O^3,CaO.

Par la même méthode, ce savant a obtenu également les aluminates de man-

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 687.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 13
(3) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 627.
(4) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLVI, p. 196 et 455.

ganése, de fer et de cobalt; comme l'aluminate de chaux, tous ces composés cristallisent dans le système cubique.

ALUMINATES QUI EXISTENT A L'ÉTAT NATUREL

Ces composés ont pour formule générale :

$$MO,Al^2O^3.$$

Le *rubis spinelle*, ou aluminate de magnésie; la *gahnite*, ou aluminate de zinc; la *hercynite*, ou aluminate de fer, appartiennent au système régulier; la *cymophane*, ou aluminate de glucine, appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

On trouve toutes ces combinaisons dans la nature, et quelques-unes sont trés recherchées comme pierres précieuses. Elles ont été préparées artificiellement par différents procédés que nous allons exposer briévement.

Reproduction du rubis spinelle. — I. Le procédé dû à Ebelmen (1) est analogue à celui que ce savant chimiste a employé pour la reproduction du corindon. L'alumine et la magnésie ainsi que les substances désignées ci-après, pesées séparément, sont finement pulvérisées et intimement mélangées; ce mélange est disposé sur une feuille de platine soutenue par une capsule de porcelaine non vernie, et le tout est placé dans une espéce de boîte en argile. — Pour faire cristalliser le spinelle, il convient de porter toutes ces matières dans un four à porcelaine, et de les y laisser pendant toute la durée d'une cuisson.

On doit employer 6 parties d'alumine, 3 parties de magnésie, et 6 parties d'acide borique fondu.

Si on y ajoute	1 partie de carbonate de chaux,	on a du spinelle	incolore,
—	0,1 à 0,15 d'oxyde de chrome,	—	rouge,
—	0,04 d'oxyde de cobalt,	—	bleu,
—	0,64 de peroxyde de fer,	—	noir.

Aprés avoir concassé la masse ainsi obtenue, on la traite à chaud par l'acide chlorhydrique, de façon à lui enlever intégralement l'acide borique, l'alumine et la magnésie qu'elle contient. On en isole ainsi des cristaux appartenant au système cubique, dont les angles sont émoussés pour la plupart et qui peuvent rayer le quartz. Les cristaux rouges ont pour densité 3,548; chauffés au chalumeau, ils se décolorent à chaud comme ceux du spinelle qu'on trouve dans la nature; pendant le refroidissement ils deviennent verts, et aprés le refroidissement complet ils reprennent leur couleur rouge primitive.

Les cristaux bleus ont pour densité 3,542.

Le spinelle de la nature est également cristallisé dans le systéme régulier; sa densité varie de 3,523 à 3,585; sa dureté est égale à 8.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 211 et t. XXXIII, p. 34.

S'il contient de l'oxyde de chrome, il est coloré en rouge ; mais sous l'influence de traces d'autres oxydes, il est aussi coloré en vert, bleu, jaune ou noir.

II. M. Daubrée (1) a obtenu un mélange de cristaux de spinelle et de corindon en faisant passer de la vapeur de chlorure d'aluminium sur de la magnésie portée au rouge ; ou mieux encore en portant au rouge un mélange de chlorure de magnésium, de chlorure d'aluminium et de chaux.

Le spinelle est infusible au chalumeau ordinaire. Mélangé avec six fois son poids de carbonate de baryte, et porté à la plus haute température possible, au moyen du chalumeau à gaz, il donne une masse complètement fondue, et entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique ; mais il se dissout dans un mélange de 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau, si on le maintient pendant deux heures à 210 degrés.

Ebelmen a trouvé pour la composition du spinelle les nombres suivants :

	Rouge.		Bleu.	Calculé.
Alumine.........	71,9		73,2	72,04
Magnésie........	27,3		26,0	27,97
Cr^2O^3.	1,2	Co^2O^3	1,7	»
	100,4		100,9	100,00

Reproduction du cymophane. — I. Ebelmen (2) a adopté les proportions suivantes : 12 parties d'alumine, 3,5 de glucine, 10 de carbonate de chaux et 14 d'acide borique. Le mélange ainsi constitué a été maintenu pendant sept jours dans un four à porcelaine, et après refroidissement la masse a été nettoyée à l'acide azotique. Ebelmen a ainsi obtenu, au milieu de filaments soyeux de borate d'alumine, des cristaux transparents d'aluminate de glucine ayant jusqu'à 5 ou 6 millimètres de longueur ; ils étaient en outre légèrement colorés en vert, et plus durs que la topaze ; ils avaient pour densité 3,72 — 3,759. En ajoutant un peu de bichromate de potasse au mélange primitif, ils sont colorés en vert sombre.

Les cristaux trouvés dans la nature ont pour densité : 3,5 — 3,84 ; pour dureté, 8,5 ; ils sont le plus souvent colorés en vert et transparents.

Les deux espèces de cristaux appartiennent au système du prisme droit à base rhombe, et présentent d'ailleurs des angles identiques.

Ils sont infusibles au chalumeau ordinaire et insolubles dans l'acide sulfurique concentré.

II. H. Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu artificiellement la cymophane et la gahnite, avec les formes et les propriétés que possèdent ces espèces chimiques à l'état naturel. Pour cela, ces savants chauffaient dans un creuset de charbon où se trouvait une nacelle contenant de l'acide borique un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de glucinium pour avoir la cymophane, ou bien de fluorure d'aluminium et de fluorure de zinc pour avoir la gahnite. Le mélange était maintenu au rouge-blanc pendant plusieurs heures. Après

(1) *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 135.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 213, et t. XXXIII, p. 34.

refroidissement, la petite nacelle était recouverte de cristaux ayant plusieurs millimètres de longueur (1).

Ebelmen a trouvé pour l'aluminate de glucine les nombres suivants :

		Calculé.
Alumine...........	80,25	80,32
Glucine............	20,03	19,68
Sesquioxyde de fer.	0,14	»
	100,42	100,00

CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINE

Les sels d'alumine sont incolores s'ils proviennent d'un acide qui n'est pas coloré ; les sels haloïdes, le sulfate, le nitrate et l'acétate sont solubles dans l'eau ; les autres sels y sont insolubles.

Ces dissolutions salines peuvent être précipitées par les alcalis caustiques, leurs carbonates, leurs cyanures et leurs hyposulfites ; par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, par les hydrates et les carbonates des métaux alcalino-terreux.

On peut signaler dans ces précipitations quelques particularités intéressantes qui dépendent de la quantité de réactif ajoutée et de la nature de la dissolution.

Ainsi, d'après Laurent (2), en ajoutant progressivement du carbonate de soude à une dissolution de sulfate d'alumine, on peut lui enlever jusqu'aux deux tiers de son acide sans qu'il se forme de précipité persistant. De même, l'ammoniaque ajoutée avec précaution peut enlever au nitrate d'alumine et au chlorure d'aluminium environ les cinq sixièmes de leur acide, sans que la dissolution perde sa transparence ; il se forme, dans ces différentes réactions, des sels basiques d'alumine solubles dans la liqueur.

On peut encore former ces sels basiques solubles en ajoutant une certaine quantité d'alumine hydratée aux dissolutions de nitrate ou d'acétate d'alumine ; cette alumine se dissout avec facilité sous l'action de la chaleur.

Mais avec un excès de réactif, on obtient toujours un précipité gélatineux ; avec les solutions de nitrate et d'acétate d'alumine ou de chlorure d'aluminium, le précipité est de l'hydrate d'alumine ; mais avec le sulfate, ce précipité est un sel basique, pouvant retenir aussi une certaine quantité du réactif employé pour le produire.

L'alumine ainsi précipitée ne se redissout que dans un excès de potasse, de soude ou d'eau de baryte ; elle peut être reprécipitée au moyen des acides, ou bien sous l'action de la chaleur au moyen des sels ammoniacaux ; elle est faiblement soluble dans un excès d'ammoniaque, mais complètement insoluble dans ce réactif en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), . V, p. 104.
(2) *Méthode de chimie*, p. 196.

Si la dissolution du sel d'alumine contient de l'acide tartrique, de l'acide citrique ou plus généralement un acide organique quelconque non volatil, ou bien du sucre, elle ne peut être précipitée par aucun des réactifs cités plus haut ; on ne peut caractériser l'alumine dans de semblables dissolutions qu'après avoir détruit la matière inorganique.

L'acide sulfhydrique, l'acide oxalique et les oxalates, ainsi que le ferricyanure de potassium, ne précipitent pas l'alumine ; le cyanure jaune la précipite à la longue.

L'acide sulfureux, sous l'action de la chaleur, produit dans les sels d'alumine un précipité qui disparaît par le refroidissement.

A 60 degrés, l'hyposulfite de soude trouble les sels d'alumine, et en précipite du soufre et de l'alumine ; maintenu à l'ébullition tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux, la dissolution fortement étendue laisse précipiter intégralement toute l'alumine qu'elle contient (1) (Chancel).

Le phosphate de soude ordinaire donne dans les solutions d'alumine un précipité floconneux blanc de phosphate d'alumine. Ce précipité est soluble dans les alcalis, et dans les acides chlorhydrique et azotique, mais non dans l'acide acétique, de sorte que l'acétate de soude précipite de nouveau la solution de phosphate d'alumine dans l'acide chlorhydrique. L'insolubilité du phosphate d'alumine dans l'acide acétique permettra toujours de distinguer ce précipité de l'alumine hydratée.

Les solutions de phosphate d'alumine dans les alcalis sont précipitables par le sel ammoniac ; celles qui sont produites en présence des acides sont précipitables par l'ammoniaque, mais le nouveau précipité n'a pas toujours la composition du précipité primitif. De plus, ces précipitations sont toujours empêchées par la présence de l'acide tartrique.

Les sels d'alumine forment très fréquemment des sels doubles ; ainsi c'est presque toujours sous cette forme que le silicate d'alumine se trouve dans la nature ; mais les plus remarquables d'entre eux sont les aluns.

Le type de ces composés est celui que l'on obtient en mélangeant des solutions concentrées de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse ; il se dépose en cristaux octaédriques appartenant au système régulier et ayant pour formule :

$$KO,SO^3 + \overset{\cdot\cdot}{Al}^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Ce sel s'obtient encore par double décomposition entre un sel quelconque d'alumine soluble et le sulfate de potasse, ou entre le sulfate d'alumine et un sel quelconque de potasse ; ou enfin par le mélange de deux quelconques des sels d'alumine ou de potasse auquel on ajoute de l'acide sulfurique libre ou un sulfate soluble.

Les mêmes cristaux octaédriques se préparent encore, avec la même composition en acide sulfurique, en eau et en alumine, en remplaçant dans les préparations indiquées ci-dessus, la potasse par la soude, par les oxydes d'ammonium, ou des bases organiques se rapportant au type ammoniac, de rubidium,

(1) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 987.

de cœsium, de thallium ou d'argent. Ils forment ainsi les aluns de soude, d'ammoniac, etc., etc.

Enfin on a conservé le nom d'aluns aux sels isomorphes avec les précédents, que l'on obtient en remplaçant l'alumine par les oxydes de fer, de chrome ou de manganèse.

La plupart des sels d'alumine qui contiennent des acides volatils ou décomposables par la chaleur sont détruits à une température suffisamment élevée. Ainsi le sulfate d'alumine porté au rouge perd entièrement son acide sulfurique. Néanmoins le chlorure d'aluminium, et le chlorure double d'aluminium et de sodium secs se volatilisent sans décomposition.

La décomposition des sels d'alumine se fait quelquefois aussi très facilement, soit en faisant bouillir leurs dissolutions, soit en les chauffant en tubes scellés. Ainsi se comportent le chlorure d'aluminium, les aluns et l'acétate d'alumine.

RÉACTIFS DES SELS D'ALUMINE

On caractérise les sels d'alumine au moyen des réactions suivantes :

Potasse. — Précipité blanc gélatineux d'alumine hydratée, soluble à froid et à chaud dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc très peu soluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc d'hydrate d'alumine insoluble dans un excès de réactif. Dégagement d'acide carbonique dans les liqueurs concentrées.

Sulfates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité cristallin d'alun dans les dissolutions concentrées d'alumine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'alumine, noir si l'alumine contient des traces de fer.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui ne se forme qu'au bout de quelque temps et qui reste longtemps en suspension.

Les sels d'alumine sont acides au papier de tournesol.

SULFURE D'ALUMINIUM

$Al^2S^3 = 75,5$

Préparation. — L'aluminium ne peut se combiner au soufre à la température de volatilisation de ce dernier corps ; mais, si l'on projette du soufre sur de l'aluminium porté au rouge, la combinaison s'effectue avec un vif dégagement de lumière.

On arrive plus facilement au même résultat en entraînant la vapeur de soufre au moyen d'un courant d'hydrogène sur de l'aluminium porté au rouge.

Le sulfure ainsi formé est complètement fondu ; néanmoins on peut y distinguer deux couches : l'une, celle qui est à la partie supérieure, est d'un jaune clair

et est entièrement cristallisée ; l'autre, placée en dessous, est d'un gris noirâtre, et contient de l'aluminium non combiné (1).

M. Fremy (2) a préparé le sulfure d'aluminium en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'alumine portée au rouge-blanc dans une nacelle de charbon. Il a ainsi obtenu une masse vitreuse fondue, formée de sulfure d'aluminium mélangé avec de l'alumine non décomposée.

On n'est pas parvenu à former le sulfure d'aluminium en chauffant de l'alumine avec un mélange de soufre et de charbon.

On a aussi essayé de préparer du sulfure d'aluminium en chauffant l'alumine avec du sulfure de sodium, ou avec un mélange de soude et de soufre ; on a obtenu ainsi une poudre noire renfermant du sulfure d'aluminium en petite quantité.

On arrive encore à former quelques traces de ce composé, en chauffant l'alumine dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Propriétés. — Le sulfure d'aluminium, une fois formé, est un corps extrêmement difficile à fondre ; son goût rappelle celui de l'hydrogène sulfuré ; exposé au contact de l'air humide, il gonfle avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; peu à peu, il se transforme en une poudre d'un blanc grisâtre. L'eau le décompose rapidement en formant de l'hydrogène sulfuré et de l'alumine soluble dans les acides. La vapeur d'eau le décompose au rouge, et fournit de l'alumine amorphe translucide aussi dure que le diamant (Fremy, *loc. cit.*).

L'acide chlorhydrique gazeux le transforme en chlorure d'aluminium ; les hydrogènes carbonés le réduisent en mettant l'aluminium en liberté.

Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine.........	37,5	36,42
Soufre...........	62,5	63,58
	100,0	100,00

SÉLÉNIURE D'ALUMINIUM

Cette combinaison est encore imparfaitement connue. On sait, depuis les recherches de Wöhler, que, sous l'action de la chaleur, l'aluminium se combine au sélénium avec incandescence. Le produit ainsi obtenu est une poudre noire, susceptible de prendre l'éclat métallique par le frottement. Il exhale à l'air humide l'odeur de l'acide sélenhydrique ; au contact de l'eau, il dégage ce gaz abondamment, et fournit un dépôt de sélénium rouge.

Lorsqu'on précipite un sel d'alumine par une dissolution de polyséléniure alcalin, on obtient un précipité couleur chair, dont la composition n'est pas connue ; ce précipité est intégralement décomposé au rouge.

(1) Reichel, *Jahresb.*, 1875, p. 200.
(2) Fremy, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 322.

COMBINAISONS DE L'ALUMINIUM AVEC LE BORE ET LE CARBONE

ALUMINIUM ET BORE

1° AlBo. — Ce composé a été obtenu pour la première fois par H. Sainte-Claire Deville et Wöhler (1) dans la préparation du bore cristallisé ; ces savants l'avaient tout d'abord considéré comme étant du bore graphitoïde, mais plus tard ils ont reconnu que cette substance était en réalité une combinaison de bore et d'aluminium.

On l'obtient en chauffant le bore en présence de l'aluminium, ou en réduisant l'acide borique par ce métal, à la condition de ne chauffer ni trop fort, ni trop longtemps.

On peut aussi faire passer sur de l'aluminium, disposé dans une nacelle de porcelaine vers la partie centrale d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, un courant de chlorure de bore mélangé avec de l'oxyde de carbone ; du chlorure d'aluminium se volatilise, et il reste une masse cristalline, facilement clivable, dont la surface est recouverte de larges feuilles hexagonales, douées d'un vif éclat métallique.

Pour enlever l'aluminium en excès, on traite successivement le régule ainsi obtenu par de l'acide chlorhydrique, et par une lessive de soude ; au besoin on achève de le purifier avec de l'acide fluorhydrique.

Finalement, le résidu est composé de tables hexagonales, très minces, complètement opaques, dont la couleur rappelle celle du cuivre ; elles portent des biseaux peu apparents sur leurs bords.

Ce composé ne brûle pas à l'air, même si on le porte au rouge ; mais alors sa couleur passe au gris d'acier sombre. Il brûle dans un courant de chlore, en donnant du chlorure de bore et du chlorure d'aluminium.

Il se dissout lentement à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré et dans une lessive de soude.

L'acide nitrique quelque peu concentré l'attaque, au contraire, très facilement.

Composition.	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé.
Alumine........	54,71	54,02	55,55
Bore..........	»	»	44,45
			100,00

2° $AlBo^6$. — Cette combinaison a été obtenue par Hampe, en chauffant pendant deux ou trois heures, à la température de fusion du fer, de l'acide borique et de l'aluminium, en évitant avec soin la présence du charbon.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LII, p. 67.

Il convient d'employer, pour exécuter cette opération, un creuset de terre de bonne qualité ; on y introduit 200 grammes d'acide borique anhydre, et 100 grammes d'aluminium en un seul morceau ; on lute le couvercle avec une pâte de kaolin.

Le creuset ainsi préparé est introduit dans un creuset de Hesse, et l'intervalle qui existe entre les deux est rempli avec du sable quartzeux préalablement lavé à l'acide chlorhydrique ; le couvercle du deuxième creuset est luté comme le premier.

Après avoir maintenu le mélange à la température de la fusion du fer pendant trois heures environ, on laisse refroidir les creusets aussi lentement que possible ; cette précaution est indispensable pour obtenir des cristaux volumineux.

Si l'on brise le creuset, on en retire un culot, où l'on peut distinguer trois parties essentielles : celle qui est à la partie supérieure est composée de borate d'alumine ; celle qui est au milieu est de l'alumine extrêmement dure, qui a emprisonné quelques cristaux noirs de borure d'aluminium ; enfin la partie qui occupait le fond du creuset est un régule d'aluminium rempli de ces mêmes cristaux noirs.

Pour mettre ces cristaux en liberté, après avoir débarrassé aussi bien que possible le régule d'aluminium de la scorie adhérente, on le traite par l'acide chlorhydrique ; l'aluminium se dissout, et on met en liberté une matière floconneuse blanche, qui est de la silice ; on voit aussi apparaître quelques flocons jaunes et enfin une masse de cristaux dans laquelle on peut distinguer les petites feuilles du borure AlBo, des petites paillettes brun-chocolat constituées par du silicium et enfin les cristaux noirs du composé cherché.

En traitant ce dépôt par une lessive de potasse, on dissout les flocons siliceux ; en maintenant ensuite le résidu dans une dissolution de potasse portée à l'ébullition aussi longtemps qu'il y a dégagement d'hydrogène, on dissout la silice et le borure d'aluminium AlBo.

Les cristaux noirs qui restent après cette opération ne contiennent plus comme impureté que du corindon ; on peut essayer de les trier à la main, mais on peut aussi traiter le mélange par de l'acide sulfurique bouillant ; ce traitement dure au moins une semaine ; de temps en temps on jette l'acide qui a servi, et, après avoir lavé les cristaux à l'acide chlorhydrique, on les traite de nouveau par l'acide sulfurique ; toutefois, en opérant ainsi, on risque d'attaquer superficiellement le produit principal.

Après que la purification est aussi complète que possible, on a des cristaux de couleur noire, mais qui, sous une faible épaisseur, sont transparents et paraissent d'un rouge sombre.

Ils dérivent d'un prisme monoclinique ; leur densité à 17 degrés est égale à 2,5345 ; ils sont plus durs que le corindon, mais ils se laissent rayer par le diamant.

L'oxygène est sans action sur eux à haute température, ils sont inattaquables par l'acide chlorhydrique et la potasse en dissolution ; l'acide sulfurique bouil-

(1) *Ann der Chemie und Pharm.*, t. CLXXIII, p. 75.

lant les attaque à peine, mais l'acide azotique concentré les dissout complètement sous l'action de la chaleur.

Composition.	Trouvé.			Calculé.
—	I	II	III	—
Aluminium...	16,85	17,00	17,30	17,19
Bore........	»	»	»	82,81
				100,00

ALUMINIUM, BORE ET CARBONE

$Al^3C^2Bo^{24}$. — Cette combinaison a été également obtenue à l'état cristallisé par Hampe (1), en réduisant l'acide borique par l'aluminium, mais en opérant cette fois dans un creuset en charbon des cornues à gaz ou en graphite.

Il est avantageux de se servir d'un creuset en graphite et de le recouvrir intérieurement d'une couche de graphite pur de 4 millimètres d'épaisseur environ; car alors le creuset n'est pas détérioré par l'acide borique en fusion, et le produit de la réaction ne peut être souillé ni par le fer, ni par le silicium.

Le creuset contenant l'aluminium et l'acide borique doit être placé dans un creuset de Hesse, et l'intervalle entre les deux est rempli par une couche de charbon. Chaque couvercle est luté à son creuset au moyen d'une pâte de kaolin. Enfin le foyer doit être maintenu pendant cinq heures environ à une température supérieure à celle où se produisent les cristaux noirs dont il a été question ci-dessus.

Après l'opération, on extrait du creuset un culot d'aluminium enveloppé d'une scorie de borate d'alumine et d'alumine insoluble; on isole ce culot aussi bien que possible, et on le traite alternativement par une lessive de potasse étendue et par l'acide chlorhydrique dilué aussi longtemps qu'il y a dégagement d'hydrogène. Le résidu se compose de cristaux noirs de borure d'aluminium Al^2Br^{24} et de cristaux jaunes constituant la combinaison cherchée; ces derniers sont également disséminés dans la couche d'alumine insoluble; on les isole par un triage à la main.

Ces cristaux sont d'une couleur jaune de miel; par leur éclat, ils sont comparables au diamant.

Ils appartiennent au système du prisme droit à base carrée; leur dureté est comprise entre celle du corindon et celle du diamant; leur densité est 2,615.

Ils ne s'enflamment pas dans l'oxygène, même à haute température; sous l'action de la chaleur, les acides chlorhydrique et sulfurique les attaquent superficiellement; l'acide azotique concentré les dissout à chaud lentement, mais complètement.

Ils résistent complètement aussi bien à l'action de la lessive de potasse bouillante qu'à celle du nitre fondu; ils prennent feu dans l'hydrat de potasse ou le chromate de plomb chauffés jusqu'à leur température de fusion.

(1) *Ann. der Chmeie und Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 90.

Hampe a trouvé pour leur composition les nombres suivants :

		Calculé.
Aluminium........	13,15	12,96
Carbone..........	3,76	3,70
Bore.............	»	83,26
		100,00

AZOTURE D'ALUMINIUM

Si l'on chauffe à haute température de l'aluminium dans un creuset de charbon, ce métal ne se combine pas au carbone, mais se transforme partiellement en azoture d'aluminium. Mallet (1) est parvenu à obtenir ce produit en assez grande quantité pour déterminer sa composition, en chauffant pendant quatre ou cinq heures à très haute température de l'aluminium dans du carbonate de soude sec ; ces matières sont placées dans un creuset en charbon ou en chaux, qu'on introduit dans un deuxième creuset en graphite de plus grande dimension ; l'intervalle entre les deux est comblé par du noir de fumée.

Le carbonate de soude est en partie décomposé ; l'aluminium se transforme partiellement en alumine, du sodium se vaporise et du charbon se dépose.

Après refroidissement, on trouve à la surface et dans les cavités du culot de petits cristaux jaunes ainsi que des croûtes amorphes de même couleur ; pour recueillir ces différentes parties du produit principal, on dissout presque complètement le culot par l'acide chlorhydrique très étendu, après quoi on les sépare par le triage au moyen de la loupe.

Les cristaux d'un jaune de miel ainsi obtenus paraissent être de petits prismes rhombiques pouvant avoir 0,2 de millimètre de longueur.

Les parties amorphes ont la même couleur.

Calciné au contact de l'air, ce composé abandonne lentement son azote et l'aluminium s'oxyde.

Dans l'air humide, il s'altère spontanément ; il perd peu à peu sa transparence, devient d'un jaune de soufre, et finit, après une quinzaine de jours, par se résoudre en une poussière d'alumine ; l'azote se transforme simultanément en ammoniaque.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'ammoniaque et forme de l'aluminate de potasse.

Composition.	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé.
Alumine..........	67,9	68,27	66,18
Azote............	32,1	31,73	33,82
	100,0	100,00	100,00

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CLXXXVI, p. 155.

SELS D'ALUMINE

SULFATE D'ALUMINE ANHYDRE

On appelle ainsi le sel que l'on obtient en déshydratant par la chaleur le sulfate d'alumine cristallisé; c'est une masse dont le poids spécifique à 22°,5 est 2,672. Chauffée pendant quelques minutes sur la lampe à gaz, elle perd tout l'acide qu'elle contient; tous les sels basiques que l'on obtient en précipitant le sulfate d'alumine par l'ammoniaque se comportent d'ailleurs de la même façon.

L'hydrogène réduit au rouge le sulfate anhydre d'alumine, en mettant en liberté de l'eau et de l'acide sulfureux; il reste de l'alumine presque complètement exempte d'acide sulfurique.

Le chlorhydrate d'ammoniaque le décompose également sous l'action de la chaleur en donnant naissance à des produits volatils. Fondu avec du soufre, il se transforme en sulfure d'aluminium, en mettant en liberté de l'acide sulfureux (1). Sous l'action de l'acide chlorhydrique en excès, et après plusieurs traitements successifs à chaud, une faible partie de sulfate anhydre d'alumine se transforme en chlorure d'aluminium.

SULFATES D'ALUMINE HYDRATÉS

I. $Al^2O^3,3SO^3,18HO$. — C'est le sulfate d'alumine ordinaire. On peut l'obtenir en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide sulfurique; mais ce sel est aujourd'hui préparé en très grande quantité pour l'industrie. Ses différents modes de préparation seront examinés plus loin, à propos des aluns.

Il cristallise, quoique difficilement, en aiguilles ou en lamelles blanches, minces, flexibles, d'aspect nacré.

Lorsque la cristallisation s'effectue à la température ordinaire, il contient 18 équivalents d'eau de cristallisation (58,5 pour 100); mais, à une basse température, il peut en retenir 27 (c'est-à-dire 58,8 pour 100).

L'eau en dissout, à la température ordinaire, la moitié de son poids, et la dissolution manifeste une réaction fortement acide; l'alcool en dissout à peine.

Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique chaud, et par refroidissement de cette liqueur on obtient de très belles tables incolores.

Sous l'action de la chaleur, le sulfate d'alumine ordinaire fond d'abord dans son eau de cristallisation; puis se boursoufle et laisse une masse poreuse de sulfate anhydre, fort difficilement soluble dans l'eau.

Porté au rouge, il laisse un résidu d'alumine pure.

Le sel à 18 équivalents d'eau de cristallisation a pour densité 1,767 à 22 degrés.

(1) Violi, *Berichte der deutsche Gesell.*, t. X, p. 293.

SOLUBILITÉ DANS L'EAU DU SULFATE ANHYDRE ET DU SULFATE HYDRATÉ (1) (Poggiale)

Degrés.	Anhydre.	Hydraté.	
0	31,3	86,85	pour 100 parties d'eau.
10	33,5	95,80	—
20	36,15	106,35	—
30	40,36	127,60	—
40	45,73	167,60	—
50	52,13	201,40	—
60	59,09	262,60	—
70	66,23	348,20	—
80	73,14	467,30	—
90	80,83	678,80	—
100	89,11	1132,00	—

Le sulfate d'alumine à 18 équivalents d'eau se rencontre dans les solfatares sous forme de masses fibreuses ou écailleuses d'une saveur âpre, dont la densité varie de 1,6 à 1,8, et la dureté de 1,5 à 2. Il est alors plus particulièrement connu sous les noms d'*alun de plume* ou *halotrichite.*

II. $Al^2O^3,3SO^3,10HO$. — Ce sel s'obtient sous forme de petites feuilles dures, d'aspect nacré, quand on précipite par l'alcool une solution aqueuse de sulfate d'alumine ordinaire.

Chauffé très lentement, il perd de l'eau et de l'acide sulfurique, et laisse un squelette d'alumine qui conserve l'aspect des cristaux primitifs.

Au contact de l'air, il absorbe 8 équivalents d'eau et se transforme en sulfate d'alumine ordinaire (2) (von Hauer).

SULFATES BASIQUES D'ALUMINE

I. Une première série de ces composés s'obtient en précipitant le sulfate d'alumine ou l'alun par les alcalis ou les carbonates alcalins.

1° Si l'on précipite une dissolution aqueuse de sulfate neutre d'alumine, au moyen de l'ammoniaque, le précipité, après avoir été lavé et desséché, a pour formule, d'après Berzelius :

$$Al^2O^3,SO^3,9HO.$$

Ce composé se rencontre dans la nature (*aluminite*) sous forme d'une masse terreuse blanche, dont la densité est 1,705.

2° Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution froide d'alumine ou d'alun, en quantité insuffisante pour précipiter totalement cette dissolution, et si on attend deux ou trois jours avant de filtrer la liqueur, on obtient un précipité qui devient facilement compact, et qui après lavage ne contient ni alcali ni ammoniaque.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VIII, p. 467.
(2) *Jahresb.*, 1854, p. 335.

Il aurait pour formule, d'après Bley (1) :

$$3\,Al^3O^3,2\,SO^3,20\,HO.$$

Dans le cas où l'on précipite, dans ces mêmes conditions, l'alun par le carbonate d'ammoniaque, le précipité possède toujours la même composition, mais il contient en outre environ 1 pour 100 de potasse.

3° Enfin, lorsqu'on précipite à froid une solution aqueuse d'alun par la potasse ou le carbonate de potasse non en excès, les précipités, qui exigent encore beaucoup de temps pour être complètement déposés, ont pour formule, d'après Bley :

$$2\,Al^2O^3,SO^3,12\,HO.$$

II. Si, à une solution d'acétate d'alumine, ne contenant pas plus de 0,3 pour 100 d'alumine, on ajoute du sulfate de potasse, en maintenant ensuite la température du mélange à 38 degrés, on détermine la précipitation d'un sulfate basique, assez lent à se déposer, mais qui contient toute l'alumine primitivement en dissolution.

Ce composé a pour formule, d'après Walter Crum (2) :

$$2\,Al^2O^3,SO^3,10\,HO.$$

C'est, en effet, ce qui résulte des nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Alumine	43,05	44,21
Acide sulfurique	17,29	17,17
Eau	39,66	38,62
	100,00	100,00

On rencontre dans la nature des corps dont la composition est identique à celle de ces deux derniers précipités ou du moins n'en diffère que très peu.

Ce sont la *felsobanyte* $2\,Al^2O^3,SO^3,10\,HO$, masse cristalline $2\,Al^2O^3,SO^3,15\,HO$, feuilletée, qui a pour densité 2,33 ; et la *paraluminite* ($2\,Al^2O^3,SO^3,15\,HO$), masse terreuse, blanche, dans laquelle les proportions des composants varient dans d'assez fortes proportions.

III. On obtient facilement le sulfate basique, qui a pour formule :

$$Al^2O^3,2\,SO^3 + x\,HO,$$

en chauffant une dissolution aqueuse et concentrée de sulfate d'alumine avec de l'hydrate d'alumine ; après que la dissolution a été filtrée à chaud, elle dépose par refroidissement une masse gommeuse, qu'on laisse sécher au contact de

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 171.
(2) *Journal für prakt. Chem.*, t. XXXIX, p. 1.

l'air. Ce corps se scinde sous l'action de l'eau en une partie soluble qui est le sulfate neutre, et un précipité qui a pour formule Al^2O^3, SO^3 (1) (Maus).

Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine	39,4	39,16
Acide sulfurique	60,6	60,84
	100,0	100,00

La quantité d'eau reste indéterminée.

Ce composé se rencontre dans la nature à l'état anhydre (*Alumian*). Densité, 2,74.

IV. En abandonnant à elle-même une solution très étendue d'acide sulfurique complètement saturée par de l'hydrate d'alumine, Rammelsberg a obtenu après plusieurs années un dépôt d'aiguilles microscopiques et transparentes ayant pour formule (2) :

$$3\,Al^2O^3, 4\,SO^3, 30\,HO.$$

Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine	26,67	26,43
Acide sulfurique	27,47	27,37
Eau	45,86	46,20
	100,00	100,00

V. En portant à l'ébullition une solution aqueuse de sulfate neutre d'alumine, en contact avec du zinc dans une capsule de platine, M. Debray a obtenu un précipité grenu, facile à laver, soluble dans les acides étendus, qui a pour formule (3) :

$$5\,Al^2O^3, 3\,SO^3, 20\,H^2O.$$

	Trouvé.	Calculé.
Alumine	46,4	46,19
Acide sulfurique	21,0	21,52
Eau	32,6	32,29
	100,0	100,00

VI. En laissant en contact, pendant huit jours, une solution froide de sulfate d'alumine avec du zinc et du platine, M. Debray a aussi obtenu un précipité gélatineux, qui, après lavage et dessiccation, était constitué par des morceaux durs à cassure vitreuse.

(1) *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 80.
(2) *Ibid.*, t. XLIII, p. 583.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 9.

En laissant digérer du carbonate de chaux avec une dissolution froide d'alun ordinaire, ce même chimiste a encore obtenu un précipité de sulfate basique, mais qui cette fois présentait une structure cristalline.

Ces deux sulfates ont pour formule :

$$4\,Al^2O^3,3\,SO^3,36\,HO,$$

ainsi que le montrent les nombres suivants :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé.
Alumine............	32,3	30,9	31,69
Acide sulfurique.....	18,5	18,5	18,46
Eau...............	49,2	49,2	49,85
	100,0	100,0	100,00

1 correspond au précipité obtenu au moyen du zinc;
2 correspond au précipité obtenu au moyen du carbonate de chaux.

VII. Si l'on introduit à la fois du zinc et du platine dans une solution aqueuse et froide d'alun, le zinc se dissout peu à peu en dégageant de l'hydrogène, et il se dépose en même temps un précipité cristallin qui a pour formule :

$$8\,Al^2O^3,5\,SO^3,25\,HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Alumine..........	49,21	49,22
Acide sulfurique....	23,77	23,89
Eau..............	26,59	26,89
	100,00	100,00

ALUNS

Composition. — Sous le nom d'alun, on a d'abord désigné exclusivement le sulfate double de potasse et d'alumine hydraté qui cristallise dans le système régulier et dont la formule est :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO.$$

C'est le sel qu'on nomme encore l'*alun ordinaire*.

Plus tard on a reconnu peu à peu l'existence d'un très grand nombre de sels, cristallisant dans le système régulier, et dont la formule est la même que celle de l'alun ordinaire, à cela près que l'aluminium y est remplacé par le fer, le chrome ou le manganèse; le potassium par le rhubidium, le cœsium, le thallium, le sodium, l'ammonium ou l'ammonium dans lequel un radical organique tient la place de l'hydrogène; et enfin l'acide sulfurique par l'acide sélénique.

Aujourd'hui toutes ces combinaisons s'appellent également des aluns.

La manière de désigner ces composés permet de reconnaître facilement leur composition.

Un alun renferme toujours de l'aluminium si on ne spécifie que le nom du métal qui remplace le potassium; on reconnaît ainsi que les composés qu'on appelle *alun de soude* ou *alun d'ammoniaque* ont pour formule :

$$NaO,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO,$$
$$AzH^4O,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO.$$

Exprime-t-on seulement le nom du métal qui remplace l'aluminium? Le deuxième métal est toujours du potassium. Ainsi le composé qu'on désigne habituellement sous le nom d'*alun de chrome* a pour formule:

$$KO,SO^3 + Cr^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO.$$

Dans tous les autres cas, on désigne spécialement les métaux qui entrent dans la composition de l'alun, ainsi que l'acide lorsque celui-ci n'est pas l'acide sulfurique.

Les aluns simples actuellement connus sont :

L'alun ordinaire :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + KO,SO^3 + 24\,HO.$$

L'alun ammoniacal :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 24\,HO.$$

L'alun de rubidium :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + RuO,SO^3 + 24\,HO.$$

L'alun de cœsium :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + CœO,SO^3 + 24\,HO.$$

L'alun de thallium :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + TlO,SO^3 + 24\,HO.$$

L'alun de manganèse :

$$Mn^2O^3,3\,SO^3 + KO,SO^3 + 24\,HO.$$

L'alun de chrome :

$$Cr^2O^3,3\,SO^3 + KO,SO^3 + 24\,HO.$$

L'alun de chrome et d'ammoniaque :

$$Cr^2O^3,3SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 24HO.$$

L'alun de fer :

$$Fe^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + 24HO.$$

L'alun de fer et d'ammoniaque :

$$Fe^2O^3,3SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 24HO.$$

L'alun de fer et de thallium :

$$Fe^2O^3,3SO^3 + TlO,SO^3 + 24HO.$$

L'alun sélénique :

$$Al^2O^3,3SeO^3 + KO,SeO^3 + 24HO.$$

Parmi les aluns à base organique, nous citerons

L'alun de triméthylamine,
— d'éthylamine,
— de méthylamine,
— d'amylamine.

On obtient aisément des aluns mixtes en faisant cristalliser des mélanges d'aluns différents. Ainsi un mélange d'alun de chrome et d'alun ordinaire ne donne qu'une seule espèce de cristaux contenant simultanément de l'alumine et de l'oxyde de chrome en proportions quelconques.

Un cristal d'alun de chrome s'accroît dans une dissolution saturée d'alun ordinaire et inversement. Dans le premier cas, l'alun de chrome forme le noyau coloré d'un cristal dont les couches extérieures sont incolores.

Nicklès (1) a constaté qu'en ajoutant une certaine quantité d'alun ordinaire à une dissolution d'alun de fer et de thallium, l'alumine remplace une quantité correspondante de sesquioxyde de fer, ce qui favorise singulièrement l'accroissement des cristaux.

Le sulfate d'alumine forme également des sels doubles avec les sulfates de protoxyde de fer, de protoxyde de manganèse, de magnésie et de zinc, mais ces composés ne sauraient être assimilés aux aluns. En effet, ils sont extrêmement solubles dans l'eau, et ne cristallisent ni en octaèdres réguliers, ni sous n'importe quelle autre forme dérivée du cube ; ils se présentent plutôt sous forme de fibres soyeuses analogues à l'amiante.

En outre, leur composition en eau est différente de celle des aluns : ainsi

(1) *Journal de pharmacie*, 1864, p. 142.

les aluns de protoxyde de manganèse et de zinc contiennent 25 équivalents d'eau (1) (R. Kane); ce qui permet de les considérer comme des combinaisons du sulfate d'alumine à 18 équivalents d'eau avec un sulfate à 7 équivalents d'eau de la série magnésienne.

Or on ne saurait admettre que dans les aluns proprement dits (pas plus que dans toute autre combinaison), une base de la série magnésienne remplace une base alcaline; d'autant plus que les aluns ordinaires qui prennent naissance dans les liqueurs renfermant de la magnésie et du protoxyde de fer ne contiennent jamais ces deux dernières bases à la place d'une quantité équivalente de base alcaline.

Nous allons d'abord passer en revue les propriétés des principaux aluns, nous nous occuperons ensuite de leur préparation.

ALUN DE POTASSE

$$Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + 24HO$$

La dissolution de ce composé possède la réaction acide; elle a une saveur sucrée et astringente; quand elle est suffisamment concentrée, elle dépose des cristaux octaédriques, incolores, transparents, appartenant au système régulier, modifiés par les faces du cube et par celles du dodécaèdre rhomboïdal.

La loi de solubilité de l'alun est représentée par les nombres du tableau suivant dus aux travaux de Poggiale (2).

100 parties d'eau dissolvent :

A 0°...........	3,9	parties d'alun.
10...........	9,5	—
20...........	15,1	—
30...........	22,0	—
40...........	30,9	—
50...........	44,1	—
60...........	66,6	—
70...........	90,7	—
80...........	134,5	—
90...........	209,3	—
100...........	357,5	—

L'alun est insoluble dans l'alcool.

Les cristaux d'alun fraîchement préparés sont translucides; mais, par suite de leur exposition à l'air, ils deviennent opaques en se recouvrant d'une couche blanche.

Ce phénomène n'est pas dû à une perte d'eau par efflorescence, mais bien à

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXXII, p. 368.
(2) *Ibid.* (3), t. VIII, p. 467.

une absorption de l'ammoniaque de l'air, qui forme ainsi à la surface des cristaux un sel basique.

Les cristaux d'alun peuvent abandonner leur eau de différentes façons.

Maintenus en vase clos dans le voisinage de l'acide sulfurique, ou portés à 61 degrés, ils perdent 18 équivalents d'eau (Graham). A 92°,5, ils fondent dans leur eau de cristallisation (Mitscherlich).

Au-dessus de 100 degrés, ils se déshydratent lentement, mais complètement; le dégagement de l'eau est accéléré par un courant d'air sec. Porté progressivement jusqu'au rouge, l'alun gonfle fortement et se transforme en une masse poreuse et friable; c'est ce que l'on appelle l'*alun calciné*. Au rouge blanc, il abandonne tout son acide sulfurique, partie à l'état d'acide anhydre, partie à l'état d'acide sulfureux et d'oxygène; il laisse comme résidu un mélange de sulfate de potasse et d'alumine.

Si on calcine l'alun après l'avoir mélangé avec le tiers de son poids de charbon, le résidu, composé de sulfate de potasse, d'alumine et de charbon en excès, s'enflamme spontanément à l'air, et brûle avec vivacité ; c'est ce que l'on appelle le *pyrophore de Homberg*.

On peut obtenir l'alun anhydre à l'état cristallisé; pour cela, il suffit de chauffer jusqu'à fusion un mélange d'alumine et de bisulfate de potasse, et de reprendre la masse par l'eau chaude ; le résidu est composé de petits cristaux à six pans d'alun anhydre (1) (Salm-Horstmar).

L'alun anhydre se dissout dans l'eau beaucoup plus lentement et en moins grande quantité que l'alun ordinaire ; c'est ce que démontrent les nombres du tableau suivant empruntés aux travaux de Poggiale (2).

100 parties d'eau dissolvent :

A 0°	2,1	parties d'alun anhydre.
10	5,0	—
20	7,7	—
30	10,9	—
40	14,9	—
50	20,1	—
60	26,7	—
70	35,1	—
80	45,7	—
90	58,6	—
100	74,5	—

ALUNS BASIQUES

1° *Alunite.* — Si à une dissolution aqueuse d'alun on ajoute avec précaution de la potasse, de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin, on obtient tout d'abord un précipité qui se redissout par l'agitation et qui ne persiste que si on ajoute à la dissolution un excès d'ammoniaque ou de carbonate alcalin.

Après redissolution du précipité, la liqueur, qui tout d'abord avait une

(1) *Jahresb* (1851), p. 339.

réaction acide, devient neutre; elle contient en dissolution un sel basique d'alumine. Si on la laisse s'évaporer à la température ordinaire, elle dépose des croûtes cristallines, dont la composition est exprimée par la formule :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + Al^2O^3,3\,HO.$$

Si l'évaporation se fait à 40 degrés, le précipité a pour formule :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 2(Al^2O^3,3HO).$$

Il a donc la même composition que l'*alunite* dont il sera parlé plus loin.

Ce dernier précipité a pu être obtenu à l'état cristallisé par Mitscherlich (1). Pour cela ce savant chimiste a chauffé, en tube scellé, une dissolution basique d'alun jusqu'à 230 degrés; il a obtenu ainsi des rhomboèdres avec des angles de 91 et de 88 degrés, ayant même composition que l'alunite.

2° *Lævigite.* — Si, comme l'a fait Mitscherlich, on porte à 230 degrés, en tube scellé, une dissolution d'alun ordinaire, on obtient un précipité amorphe, dont la composition répond à la formule :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 2Al^2O^3 + 9HO.$$

Ce précipité ne diffère de l'alunite que par la proportion d'eau qu'il contient; Mitscherlich lui a donné le nom de *lævigite;* sa composition est identique à celle d'un minéral qu'on trouve dans la nature associé à l'alunite.

Il perd de l'eau par l'action de la chaleur, beaucoup plus facilement que l'alunite, et il s'en distingue en ce que, repris ensuite par l'eau, il lui cède, non pas de l'alun, mais du sulfate de potasse.

La lævigite naturelle est un minéral amorphe à cassure conchoïdale; sa dureté est comprise entre 3 et 4, et sa densité est égale à 2,58.

Plusieurs expérimentateurs ont pu obtenir, par des procédés très différents, des précipités d'aluns basiques ayant même composition que la lævigite.

En chauffant une dissolution concentrée d'alun avec du zinc ou du platine, M. Debray a obtenu un précipité de ce genre, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique ou azotique concentré, mais soluble dans un mélange à poids égaux d'acide sulfurique et d'eau (2).

Walter Crum arrive au même résultat en chauffant une dissolution d'alun avec de l'hydrate d'alumine ou du biacétate d'alumine insoluble.

Riffault, en ajoutant de la potasse à une dissolution d'alun, sans en mettre un excès, a obtenu une poudre blanche, insipide, qui toutefois se distingue de la lævigite par sa facile solubilité dans les acides (3).

Les nombres suivants montrent que ces précipités possèdent bien la composition de la lævigite.

(1) *Jahresb.* (1861), p. 844 et 1024.
(2) *Bull. Soc. chim.* (2), t. VII, p. 9.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XVI, p. 355.

	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé.
Potasse	10,6	10,82	10,65
Alumine	33,9	35,17	34,89
Acide sulfurique	38,0	36,19	36,13
Eau	17,5	17,82	18,31
	100,0	100,00	100,00
	Debray.	Riffault.	

ALUN CUBIQUE

Si l'on fait cristalliser à la température ordinaire une dissolution aqueuse d'alun qui contient en dissolution un peu d'alun basique (1), on obtient toujours des cubes et non des octaèdres réguliers.

C'est pour cette raison que l'*alun de Rome*, obtenu au moyen de l'alunite, a presque toujours la forme cubique.

Si, pour la cristallisation, la dissolution d'alun est portée au-dessus de 40 degrés, elle ne donne que des octaèdres, même si elle contient de l'alun basique en dissolution.

Les cubes et les octaèdres ont d'ailleurs identiquement même composition (2); il arrive fréquemment que les faces des cubes sont mates ou peu brillantes, mais cela ne doit pas être attribué à de l'alun basique emprisonné pendant la cristallisation.

ALUN D'ACIDE SÉLÉNIQUE

$$KO,SeO^3 + Al^2O^3,3\,SeO^3 + 24\,HO$$

Pour préparer ce composé, on divise une dissolution d'acide sélénique en deux parties ; on sature l'une d'elles, qui comprend les trois quarts de ladite dissolution, au moyen de l'hydrate d'alumine ; le dernier quart est saturé avec du carbonate de potasse ; on réunit ces deux nouvelles dissolutions en une seule liqueur que l'on fait cristalliser par concentration.

Les cristaux ainsi obtenus sont des cubo-octaèdres, dont la densité est égale à 1,971. Leur solubilité dans l'eau est supérieure à celle de l'alun ordinaire. Sous l'action de la chaleur, ils gonflent fortement ; au rouge, ils perdent non seulement leur eau de constitution, mais encore une partie de leur acide sélénique.

Ce composé a été étudié spécialement par Weber (3) ; ce savant a trouvé en l'analysant les nombres suivants :

(1) Voyez ci-dessus, p. 68.
(2) Persoz, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXV, p. 257.
(3) *Ann. de Pogg.*, t. CVIII, p. 615

	Trouvé.	Calculé.
	—	—
KO..............	7,64	8,29
Al^2O^3............	9,05	9,06
4 SeO^3...........	44,79	44,66
24 HO..........	»	37,99
		100,00

Si l'on fait cristalliser une dissolution contenant un mélange de sulfate d'alumine et de séléniate de potasse, ou un mélange de séléniate d'alumine et de sulfate de potasse, on obtient de beaux octaèdres incolores, qui ont pour formule :

Dans le premier cas :

$$KO,SeO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO.$$

Dans le second cas :

$$KO,SO^3, + Al^2O^3,3\,SeO^3 + 24\,HO.$$

ALUN D'AMMONIAQUE

$$AzH^4O,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO$$

Ce composé s'obtient facilement, comme l'alun ordinaire, en octaèdres réguliers ; il présente une fracture conchoïdale et a pour densité 1,631. Sous l'action de la chaleur, les cristaux gonflent fortement et forment une masse poreuse qui ressemble à un champignon.

Ils perdent en même temps de l'eau et de l'acide sulfurique, et, si la température est assez élevée, ils se décomposent intégralement et laissent comme résidu de l'alumine pure.

La température à laquelle il faut porter l'alun pour que cette décomposition soit complète est beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour volatiliser le sulfate d'ammoniaque seul ; ainsi on peut, en chauffant avec précaution de l'alun ammoniacal recouvert de sulfate d'ammoniaque, volatiliser ce dernier sel sans décomposer l'alun (1).

L'alun d'ammoniaque ordinaire, et le même sel déshydraté sous l'action ménagée de la chaleur présentent dans leur degré de solubilité dans l'eau des différences de même ordre que les sels de potasse correspondants.

100 parties d'eau dissolvent (2) :

(1) Favre et Valson, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 803.
(2) Poggiale, *Ann. de chim. et de phys.* (3). t. VIII, p. 467.

Degrés.	Alun cristallisé.	Alun anhydre.
A 0	5,2 p.	2,6 p.
10	9,1	4,5
20	13,6	6,5
30	19,3	9,0
40	27,3	12,3
50	36,5	15,9
60	51,5	21,1
70	72,0	26,9
80	103,0	35,2
90	187,8	50,3
100	422,0	70,8

La dissolution saturée bout à 110°,6 et contient, d'après Mulder, 207,7 parties d'alun anhydre.

Composition.	Trouvé (1).	Calculé.
Ammoniaque	3,73	3,75
Alumine	11,60	11,36
Acide sulfurique	36,06	35,29
Eau	48,39	49,60
	99,78	100,00

SELS BASIQUES

I. Si l'on ajoute avec précaution de l'ammoniaque à une dissolution froide d'alun, on obtient un précipité qui se redissout par l'agitation, tant que la dissolution ne contient pas l'ammoniaque en excès ; une telle dissolution renferme le sel d'alumine qui a pour formule :

$$AzH^4O,SO^3 + Al^2O^3,2SO^3.$$

Ce sel ne se dépose que très difficilement à l'état cristallisé ; le plus souvent la dissolution laisse déposer le sulfate Al^2O^3,SO^3 (2).

II. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution bouillante d'alun, en évitant d'en mettre un excès, on obtient un précipité qui a pour formule (3) :

$$AzH^4O,SO^3 + 3(Al^2O^3,SO^3) + 8\,HO.$$

III. Si l'on chauffe à 190 degrés un mélange de sulfate d'ammoniaque et de sulfate d'alumine en excès avec de l'eau, il se dépose un sulfate double d'am-

(1) Stromeyer, *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 137.
(2) Maus, *Ibid.*, t. XI, p. 81.
(3) Riffault, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XVI, p. 359.

moniaque et d'alumine, dont la composition correspond à celle de l'alunite ou de la lævigite (1).

ALUN D'AMMONIAQUE ET D'ACIDE SÉLÉNIQUE

$$AzH^4O,SeO^3 + Al^2O^3,3\,SeO^3 + 24\,HO$$

Ce composé s'obtient facilement en saturant une dissolution d'acide sélénique en partie par de l'hydrate d'alumine et en partie par de l'ammoniaque ; on concentre ensuite la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Les cristaux ainsi obtenus ont pour densité 1,893 ; soumis à l'action de la chaleur, ils perdent d'abord de l'eau, mais au rouge ils abandonnent intégralement l'ammoniaque et l'acide sélénique qu'ils contiennent.

ALUN DE POTASSE ET D'AMMONIAQUE

En faisant cristalliser une liqueur contenant à la fois du sulfate d'alumine et des sulfates de potasse et d'ammoniaque, on obtient des cristaux identiques à ceux des aluns simples de potasse ou d'ammoniaque ; toutefois ces nouveaux cristaux d'alun renferment en même temps de la potasse et de l'ammoniaque, en particulier si la dissolution primitive contenait équivalents égaux des deux aluns ; le composé résultant a pour formule :

$$\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\,AzH^4O \\ \frac{1}{2}\,KO\end{matrix}\right\}(SO^3) + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO.$$

ALUN DE SOUDE

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + NaO,SO^3 + 24\,HO$$

On peut préparer ce sel en faisant cristalliser des dissolutions de sulfate d'alumine et de sulfate de soude faites en proportions convenables. Les cristaux ainsi obtenus ont même forme que ceux de l'alun de potasse ; mais ils tombent en poussière en s'effleurissant au contact de l'air. Leur densité est 1,567 (Buignet).

100 parties d'eau dissolvent à 16 degrés 110 parties d'alun ordinaire. En raison de cette grande solubilité, on ne saurait, dans l'industrie, préparer l'alun de potasse avec des minerais d'alumine ferrugineux ; car le sulfate de fer ne pourrait être séparé de l'alun par cristallisation, en profitant de la différence de solubilité de ces deux sels, ce qui a lieu pour l'alun de potasse.

(1) Mitscherlich, *loc. cit.*

L'alun de soude est insoluble dans l'alcool absolu.

Ce composé a été trouvé à l'état natif (mendozite) dans la province de Saint-Jean, située au nord de Mendoza, sur le revers des Andes. Il est blanc, formé de fibres accolées longitudinalement, rappelant les fibres de quelques échantillons de gypse.

Th. Thomson a trouvé pour sa composition (1) :

Acide sulfurique	37,70
Alumine	12,00
Soude	6,96
Eau	41,96
Silice	0,01
Chaux	0,14
Protoxyde de fer	0,42
Peroxyde de fer	0,11

ALUNS DE RUBIDIUM ET DE CŒSIUM

Ces deux composés s'obtiennent en cristaux volumineux, appartenant comme les précédents au système cubique. Ils ont été préparés par Kirchhoff et Bunsen (2).

Le premier a pour densité à 20 degrés (3) (Petterson) :

A l'état hydraté	1,890
— anhydre	2,797

100 parties d'eau en dissolvent à 17 degrés 2,27 parties ; mais il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

La densité de l'alun de cœsium est 1,998 à 19 degrés ; 100 parties d'eau en dissolvent à 17 degrés 0,619.

On a aussi quelque peu étudié les aluns séléniques de rubidium et de cœsium La densité du premier à 18 degrés est 2,137 ; celle du second 2,224 (Petterson)

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DES ALUNS ET DU SULFATE D'ALUMINE

Les aluns sont les plus importants de tous les sels d'alumine qu'emploie l'industrie ; toutefois on ne fabrique guère que les aluns de potasse et d'ammoniaque ; l'alun de soude a peu de valeur. Anciennement on ne fabriquait que l'alun de potasse ; mais, lorsque l'on put se procurer de l'ammoniaque à bon marché dans les fabriques de gaz d'éclairage, l'alun d'ammoniaque eut la préférence, parce qu'il revenait à meilleur marché. Ces deux sels peuvent en effet

(1) *Dana's syst.*, p. 653.
(2) *Pogg. Ann.*, t. CXIII, p. 351.
(3) *Berichte der deutsch. Gesell.*, t. IX, p. 1563.

se remplacer mutuellement dans leurs applications industrielles; souvent même on les mélange en égale proportion; d'ailleurs leurs modes de préparation sont fort peu différents. Depuis que les sels de potassium des gisements de Stassfurt sont devenus abondants dans le commerce, la fabrication de l'alun de potasse a repris son importance primitive.

Dans ces derniers temps, on a fréquemment remplacé l'alun par le sulfate d'alumine. Ce sont les deux seules industries que nous décrirons ici avec détails.

Les minerais qui servent aujourd'hui à la fabrication industrielle du sulfate d'alumine ou de l'alun peuvent être divisés en quatre groupes:

Le premier comprend les aluns naturels et l'alunite, composés qui contiennent tous les éléments de l'alun.

Le second est composé des schistes et des terres alumineuses qui ne renferment que les éléments servant à fabriquer le sulfate d'alumine.

Le troisième groupe comprend les argiles, la cryolithe, la bauxite et les scories des hauts fourneaux.

Enfin, dans le quatrième groupe, se trouvent des corps qui, comme le feldspath, ne renferment que de la potasse comme élément utilisable.

Nous allons passer successivement en revue les différents procédés par lesquels on traite ces minerais.

PRÉPARATION DE L'ALUN DE POTASSE

I. — AU MOYEN DE L'ALUN DE POTASSE NATUREL

Ce composé se rencontre quelquefois à l'état naturel sous forme d'efflorescences blanches, mais il est presque toujours mélangé de sulfate d'alumine ordinaire $Al^2O^3,3SO^3+18\,HO$.

Ses principaux gisements se trouvent dans des contrées volcaniques, telles que Solfatare près de Naples; la grotte d'Alume, au cap Misène; les îles de Volcano et de Milo; les environs de Pouzzoles; et Duttweiler près de Saarbrücken. — Sa formation est due à l'action de vapeurs d'acide sulfurique sur les trachytes et sur certaines laves qui renferment de la potasse et de l'alumine. — Dufrénay a trouvé pour la composition de l'alunate de potasse des environs de Pouzzoles les nombres suivants (1):

Acide sulfurique	45,67	pour 100.
Alumine	3,27	—
Sesquioxyde de fer	28,69	—
Potasse	5,47	—
Eau	15,77	—

1) Rammelsberg, *Handb. der Miner. Chem.*

Ce minéral n'est guère exploité qu'à Naples et en Sicile pour la préparation de l'alun.

A Solfatare, on se borne à lessiver la lave alumineuse dans de grandes cuves en plomb, placées sous un abri et enfoncées dans le sol volcanique qui souvent se trouve à la température de 40 degrés.

La solution claire, décantée et concentrée, fournit des cristaux d'alun, souillés de matière rougeâtre ; on les purifie par une nouvelle cristallisation. — L'*alun napolitain* ainsi obtenu est généralement très pur, et par cela même très recherché.

II. — Au moyen de l'alunite

État naturel. — L'alunite se rencontre quelquefois à l'état naturel sous forme de petits rhomboèdres dont l'angle est de 89° 10′. Mais le plus souvent on la trouve en masses fibreuses compactes formant des filons dans les trachytes ; le plus souvent elle est transparente comme de la porcelaine, mais d'une coloration assez variable ; parfois elle est blanchâtre, rouge, jaune ou brune. Sa formation est due à l'action de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique, en présence de la vapeur d'eau, sur les trachytes riches en feldspath. Ces filons sont formés essentiellement d'alunite, de quartz et de composés siliceux, et l'ensemble forme une roche spéciale, la roche d'alun, qui est en général beaucoup plus répandue que l'alunite proprement dite. Ainsi au pic de Sancy, dans le département du Puy-de-Dôme, la roche d'alun forme une couche de 50 à 60 mètres de largeur et de 100 mètres d'épaisseur. Cette roche a la dureté du quartz ; elle est d'un gris clair, tirant sur le blanc. Exposée à l'air, elle prend d'abord une couleur bleuâtre, qui passe ensuite au brun, au jaune et au rouge ; cela tient à ce que la roche contient des pyrites, des oxydes de fer et de manganèse.

Klaproth a trouvé pour la composition d'une roche d'alun de Tolfa les nombres suivants :

Silice.....................	56,5	pour 100.
Acide sulfurique...........	16,5	—
Alumine....................	19,9	—
Potasse....................	4,0	—
Eau	3,0	—

On trouve l'alunite principalement à Tolfa, près de Civitavecchia, c'est le gîte le plus estimé ; à Montioni dans le duché de Piombino ; à Muzsaly, Munkacz et Tokay, en Hongrie ; dans les îles de Milo, d'Argentina et de Nipoligo, dans l'archipel grec ; au Puy de Sancy en Auvergne ; et enfin à Samsin, dans l'Asie Mineure.

La composition de l'alunite proprement dite a été déterminée par différents chimistes, et correspond aux nombres suivants :

	1.	2.	3.
Alumine	40,0	39,6	39,1
Potasse	13,8	10,0	10,7
Acide sulfurique	35,6	35,5	36,9
Eau	10,6	14,8	12,6
	100,0	99,9	99,3

Toutes ces analyses conduisent à attribuer à l'alunite naturelle la formule :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 2(Al^2O^3,3HO).$$

La densité de ce minéral varie entre 2,6 et 2,8 ; sa dureté est égale à 3,5.

Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, à moins qu'il ne soit chauffé avec cet acide en tube scellé. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique de densité 1,845, et mieux encore dans le mélange de 12 grammes d'acide sulfurique pour 15 grammes d'eau. Il est également soluble dans une dissolution de potasse portée à l'ébullition.

L'alunite commence à perdre son eau à partir de 350 degrés. Si on la calcine vers 450 degrés, et qu'on traite ensuite la masse par l'eau, on obtient une dissolution d'alun ordinaire, et l'alumine anhydre en excès reste insoluble.

Traitement de l'alunite. — On conçoit donc, d'après cela, que, pour préparer de l'alun au moyen de cette roche, il suffit de la calciner modérément, ce qui la déshydrate et la désagrège en même temps ; on expose ensuite le produit de la calcination à l'air, où il s'effleurit, puis on le lessive avec de l'eau ; la solution filtrée et concentrée dépose des cristaux d'alun.

En Sicile, la calcination s'effectue d'une façon très simple ; on fait des tas assez volumineux avec des fragments d'alunite mélangés de combustible et on y met le feu ; on régularise la cuisson en pratiquant quelques ouvertures par lesquelles s'établit le tirage et en comblant toutes les autres issues.

A Tolfa, à Montioni et à Munkacz, la calcination de l'alunite s'effectue dans des fours semblables aux fours à chaux. Ils sont revêtus intérieurement avec des grès réfractaires et le gril est formé de longues pièces de la même substance. On les remplit avec de gros fragments de la roche, afin de ménager à la flamme un tirage convenable, en prenant soin de disposer au-dessus du gril une voûte en plein cintre avec les fragments les plus volumineux.

La calcination doit être interrompue dès que le gaz acide sulfureux commence à se dégager ; en effet l'apparition de ce gaz est le signe d'une décomposition partielle du sulfate d'alumine. Elle dure de six à huit heures.

Lorsqu'un fragment est calciné à point, il a perdu de 30 à 35 pour 100 de son poids ; mais le chauffage est trop irrégulier pour que toute la masse soit intégralement calcinée ; on est donc obligé de faire un triage pour mettre à part les morceaux devenus légers et poreux et faire repasser au four, avec de la roche brute, les fragments incomplètement déshydratés.

(1) Alunite de Montioni, en Toscane, analysée par Collet-Descotils (*Ann. des mines*, t. I, p. 319).

(2) Alunite de Tolfa, analysée par Cordier (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. IX, p. 7).

(3) Alunite de Muzsaly, en Hongrie, analysée par Mitscherlich (*Journal für prakt. Chem.*, t. LXXXIII, p. 464).

Après cette calcination, l'eau ne pourrait pas encore enlever à la pierre tous ses éléments solubles ; aussi faut-il préalablement la laisser s'effleurir soit en l'abandonnant en tas peu élevés au contact de l'air humide, soit en l'humectant journellement dans des citernes peu profondes ; cette pierre finit par se transformer en une sorte de farine humide.

C'est alors qu'on l'agite vivement dans des chaudières métalliques au contact de l'eau maintenue à 70 degrés environ ; l'alun se dissout et la silice ainsi que les résidus argileux se déposent.

La liqueur claire, qui marque alors 10-12 degrés Baumé, est concentrée dans des chaudières de cuivre jusqu'à 32 degrés B. ; on la fait ensuite écouler pour la cristallisation dans de petites cuves en bois d'une douzaine de litres de capacité munies d'une tige centrale sur laquelle les cristaux s'agglomèrent.

Comme ces liqueurs tiennent toujours en suspension une espèce de vase rougeâtre due à du sesquioxyde de fer, les cristaux de première formation ont toujours une teinte rosée. Cette couleur était autrefois très recherchée, car on savait que les aluns qui la possédaient et qu'on appelait *aluns de Rome*, ne contenaient pas de sels étrangers solubles dans l'eau. Ils ne contenaient, en effet, qu'un peu de sesquioxyde de fer *insoluble* et par conséquent sans influence nuisible dans les applications. Cette circonstance a empêché pendant quelque temps l'alun *basique* préparé par Leblanc de se substituer à l'alun de Rome. Mais cette difficulté fut bientôt évitée, en saupoudrant les cristaux avec quelques millièmes d'oxyde de fer, et l'on imita même l'apparence que le frottement donnait aux cristaux d'alun de Rome, à la suite d'un long voyage, en faisant tourner lentement l'alun cubique, mélangé d'oxyde de fer, dans des tonneaux à demi pleins, afin d'émousser les arêtes vives. On vit alors s'élever de 96 à 120 francs les 100 kilogrammes, un alun que les consommateurs avaient refusé au prix de 60 francs.

Lorsque, dans chaque cuve, la cristallisation est terminée, on fait écouler les eaux mères dans un grand réservoir, où, à la longue, elles fournissent encore un dépôt d'alun *cubique ;* on détache à la main les colonnes de cristaux, ainsi que les croûtes adhérentes aux parois des vases ; après les avoir fait sécher dans une chambre spéciale, on a de l'alun propre à livrer au commerce ; cependant il faut quelquefois encore le concasser ou le broyer dans des moulins selon les exigences des acheteurs.

III. — AU MOYEN DES SCHISTES ALUMINEUX ET DES TERRES A ALUN DES TERRAINS HOUILLERS

État naturel. — Ces deux sortes de minerais d'alun sont des mélanges de silicates d'alumine, de sulfure de fer et de substances bitumineuses organiques.

Les *schistes alumineux* sont des argiles schisteuses, intimement pénétrées par de la pyrite très divisée, et colorées en gris noir par des bitumes et des matières charbonneuses ; ils ont quelquefois un aspect terne, et tantôt un vif éclat métallique.

Ils sont surtout répandus dans les terrains siluriens et dévoniens.

Leurs principaux gisements sont ceux de la Suède, de Laufental et de Grafenthal en Thuringe; de Saalfeld dans le Bas-Rhin; de la Forêt-des-Pins en Silésie; de Withby en Angleterre; de Hurlet et de Campsie, près de Glascow; de l'Ural; du Maryland; de l'Amérique du Nord, etc., etc.

Les *terres alumineuses* sont des masses friables, poreuses, sans structure schisteuse, d'un brun sombre en raison de la grande quantité de matières charbonneuses qu'elles renferment; elles sont moins riches en silice que les schistes alumineux. Elles sont ordinairement superposées à des couches de lignite, ou bien elles forment des couches considérables entre les filons de cette dernière substance.

Indépendamment de l'argile bitumineuse et de la pyrite de fer, Müller (1) a montré que ces terres renferment encore du soufre natif, qui ne peut être mis en évidence que par le sulfure de carbone; d'ailleurs tous ces éléments sont dans un tel état de division, qu'ils ne peuvent être séparés les uns des autres, ni par lavage, ni par aucun autre moyen mécanique.

Elles se rencontrent dans les grandes plaines de l'Allemagne du Nord, entre l'Oder et l'Elbe; à Muskau, dans la Haute-Alsace. Il en existe un dépôt important près de Duben, dans la vallée de la Mulde, qui est exploité depuis plus de trois siècles; cette dernière terre a été analysée par Müller, qui lui a trouvé la composition suivante:

Matières organiques et eau............	34,628
Silice..............................	33,342
Acide sulfurique à l'état de gypse......	0,270
Soufre..............................	2,652
Sesquioxyde de fer..................	2,529
Alumine.............................	18,733
Chaux...............................	1,159
Magnésie............................	1,081
Potasse et soude....................	1,969
Pyrite de fer (FeS^2).................	2,746

En résumé, ces deux sortes de minerais alunifères sont des argiles, dans lesquelles le sulfate de fer paraît avoir été réduit à l'état de sulfure par les matières organiques. Ni l'une ni l'autre ne contiennent tous les éléments de l'alun, mais seulement deux de ses parties constituantes: l'alumine et le soufre.

La potasse se trouve quelquefois à l'état de feldspath dans certains schistes argileux; mais elle y est toujours en si petite quantité, que les liquides obtenus par le lessivage des minerais peuvent être considérés comme n'en contenant point.

Il faut donc traiter d'abord le minerai brut pour en extraire le sulfate d'alumine, et ajouter ensuite à ce sel du sulfate de potasse ou d'ammoniaque.

Efflorescence et grillage. — Mais, pour former du sulfate d'alumine, il faut oxyder la pyrite contenue dans le minerai; on y arrive par plusieurs procédés.

(1) Müller, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LIX, p. 257.

La terre alunifère contient la pyrite dans un tel état de division, et elle est tellement poreuse, que, sous l'influence d'une élévation spontanée de température, l'oxydation s'effectue d'elle-même en exposant le minerai en tas peu volumineux au contact de l'atmosphère.

Mais pour les schistes alumineux, beaucoup plus denses que le minerai précédent, le concours de la chaleur est nécessaire pour favoriser l'action de l'oxygène de l'air. La teneur en bitume est généralement suffisante pour maintenir la combustion progressive des schistes amoncelés en tas; mais il faut la mettre en train avec du combustible mêlé à la matière.

Quelle que soit la manière de réaliser cette combustion au contact de l'air humide, on arrive toujours au même résultat:

$$FeS^2 + 7O + HO = SO^3,FeO + SO^3,HO.$$

Si l'on chauffait trop fort, ou si l'air venait à manquer, il se formerait également de l'acide sulfureux et du soufre; mais, en réglant convenablement la température et le tirage, on élimine assez facilement ces causes de perte.

L'acide sulfurique libre réagit immédiatement sur l'alumine, pour former du sulfate d'alumine. En outre, le sulfate de protoxyde de fer, très instable à l'air, s'oxyde rapidement; il se forme, par suite, du sulfate basique de sesquioxyde de fer, et une nouvelle quantité d'acide sulfurique devient libre :

$$6(SO^3,FeO) + 3O + HO = 2(SO^3,Fe^2O^3) + Fe^2O^3,3SO^3 + SO^3,HO.$$

Ce sulfate basique de sesquioxyde de fer peut même contenir plus d'un équivalent de sesquioxyde pour un équivalent d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique qui devient libre par cette nouvelle réaction se transforme encore en sulfate d'alumine.

A cause de l'action réductrice des substances bitumineuses, on ne parvient pas toujours à décomposer le sulfate ferreux; en particulier, dans les minerais oxydés à la température ordinaire, ce sel y existe encore en si grande quantité, qu'on peut les laver pour le recueillir, comme on le verra plus loin.

Souvent on combine l'efflorescence avec le grillage; les morceaux trop compacts pour pouvoir être immédiatement oxydés au contact de l'air, deviennent par le grillage assez poreux pour s'oxyder ensuite spontanément dans l'atmosphère.

L'oxydation complète par efflorescence exige une année et souvent même davantage.

Lavage des minerais oxydés. — Les sulfates solubles contenus dans ces minerais s'enlèvent avec de l'eau; pour cela on dispose la matière dans des bassins peu profonds en pierre ou en plomb, réunis par une canalisation qui permet au liquide de passer facilement de l'un dans l'autre.

On la soumet de cette façon à un lavage méthodique comme celui qui se pratique dans les fabriques de soude; l'eau qui doit servir au lavage doit être

préalablement bouillie, afin que le carbonate de chaux qu'elle contient ne produise aucune perte en alumine.

Les solutions brutes ainsi obtenues ont une densité qui varie entre 1,13 et 1,157 ; elles marquent de 18 à 20 degrés Baumé.

Concentration des lessives. — Indépendamment du sulfate d'alumine, ces solutions contiennent du sulfate ferreux et du sulfate ferrique; il faut d'abord les laisser déposer dans des citernes les impuretés qu'elles tiennent en suspension; plus longtemps on conserve le minerai en tas au contact de l'air, et plus on prolonge son séjour dans les citernes, moins la solution contient de sulfate ferreux. Mais souvent cependant la quantité de ce sel est assez considérable pour qu'on soit obligé de le séparer avant de former l'alun.

On sait que le sulfate ferreux est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le sulfate d'alumine et le sulfate ferrique. On évapore donc la dissolution dans des bassins en maçonnerie chauffés par des fourneaux; lorsqu'elle est suffisamment concentrée, et qu'elle s'est éclaircie par le dépôt du sulfate basique, on l'amène dans des cristallisoirs où elle dépose des cristaux de sulfate ferreux.

Mais les lessives de sulfate d'alumine ne sont pas encore débarrassées de fer, car le sulfate ferreux ne s'est pas déposé intégralement, et tout le sulfate ferrique est encore en dissolution ; il faut donc pousser plus loin l'élimination du fer, car ce métal rend l'alun hors d'usage pour certaines applications.

Dans ce but, on transforme d'abord le sulfate de sesquioxyde en sel de protoxyde ; la dissolution est introduite pour cela dans un grand réservoir en bois, dont le fond est muni d'un robinet et qui a été préalablement rempli avec de la limaille de fer; lorsque sa couleur, qui était primitivement brune, jaune ou marron, est devenue d'un vert pâle, on la fait couler dans un autre réservoir, puis dans les appareils de concentration.

Si la teneur en sulfate ferreux de la lessive brute primitive était peu considérable, il serait inutile d'essayer de faire cristalliser ce sel avant d'opérer la réduction du sulfate ferrique en sulfate ferreux.

Précipitation de l'alun. — La manière de traiter maintenant la liqueur pour la transformer en alun est subordonnée à la quantité de sulfate ferreux qu'elle contient encore.

1° Si la lessive contient une notable proportion de ce sel, on la concentrera jusqu'à 30 ou 32 degrés Baumé; par refroidissement, elle déposera en cristaux la majeure partie du sulfate ferreux.

2° Si elle n'en contient que fort peu, ce qui peut tenir à ce que la plus grande partie de ce sel a été séparée par une première cristallisation comme on vient de le voir, on concentrera à 35 ou 40 degrés Baumé cette solution de sulfate d'alumine ferrugineuse; pendant cette opération, une grande partie du fer se précipite à l'état de sulfate basique ; à ce degré de concentration les sulfates de fer et de magnésie ne peuvent cristalliser; on précipite alors l'alun au moyen du sulfate de potasse, du chlorure de potassium ou d'un sel ammoniacal dissous dans aussi peu d'eau que possible.

La forme et la nature des appareils de concentration dépendent donc de la composition de la lessive alumineuse.

Pour 100 parties de sulfate d'alumine supposé sec, on ajoute :

Chlorure de potassium	43,5	pour 100.
Sulfate de potasse	50,9	—
Sulfate d'ammoniaque	47,4	—

Quant à la précipitation de l'alun, elle s'effectue presque partout aujourd'hui dans des caisses branlantes que l'on agite fréquemment afin de favoriser la formation des petits cristaux sous forme de farine; l'alun se laisse en effet débarrasser beaucoup plus facilement des eaux mères qui contiennent du fer, que les gros cristaux qui se sont formés lentement.

S'agit-il de débarrasser ces gros cristaux de leur eau mère qui y adhère assez fortement? On les lave dans une auge, d'abord avec les eaux mères de la cristallisation, ensuite avec de l'eau pure; on met ensuite à égoutter les cristaux sur des plans inclinés.

Quant à la farine d'alun, on la soumet au même traitement dans des appareils centrifuges, analogues aux *turbines* des raffineries et faisant de 800 à 1000 tours par minute.

La quantité d'eau à employer pour opérer ainsi le départ des eaux mères est bien moindre que dans le lavage ordinaire, et on réalise simultanément la purification et le séchage de la farine d'alun.

Purification de l'alun. — L'alun ainsi préparé contient encore du fer qui est incorporé dans les cristaux sous forme d'alun de fer, et que, par conséquent, on ne peut pas faire disparaître par le lavage.

La présence de l'alun de fer, même en très faible quantité, peut être facilement reconnue, car alors les bords des cristaux un peu volumineux présentent une coloration bleu violet par transparence.

On parvient à s'en débarrasser en faisant recristalliser l'alun. Si l'alun lavé ne renferme que de 1/2 à 1 pour 100 d'alun de fer, un seul raffinage est suffisant; dans le cas contraire, plusieurs cristallisations successives sont nécessaires.

On dispose alors l'alun dans des chaudières en cuivre ou en plomb, et par l'action de la chaleur on le dissout dans une quantité d'eau aussi petite que possible; ou bien encore on se sert de tonneaux en bois enduits de plomb à l'intérieur, que l'on remplit avec de l'alun brut, et dans lesquels on fait arriver de la vapeur d'eau; l'alun n'est dissous ainsi que par l'eau qui résulte de la condensation de la vapeur.

La dissolution ainsi obtenue est ensuite transvasée dans des tonneaux en bois, qui peuvent être facilement démolis après la solidification de l'alun, ou bien, si plusieurs raffinages sont nécessaires, dans des caisses branlantes, où, pendant le refroidissement, l'alun se dépose sous forme de farine.

Pour la sécher, après le dernier raffinage, on expose la farine d'alun à l'action d'un courant d'air sec porté à 30 ou 40 degrés, en la plaçant dans un cylindre en tôle de zinc qui tourne lentement autour de son axe.

Les eaux mères résultant du raffinage, marquent de 8 à 12 degrés à l'aréomètre de Baumé.

Elles sont employées pour laver l'alun de première cristallisation ; ou bien pour dissoudre les sels de potasse, que l'on introduit dans la dissolution de sulfate d'alumine; ou enfin pour laver les matières premières après leur calcination.

MODIFICATIONS DE CE PROCÉDÉ

I. — On a vu ci-dessus qu'après l'efflorescence et le grillage, le minerai était soumis à un lavage méthodique à l'eau afin de lui enlever ses sels solubles, et que les lessives ainsi obtenues devaient être abandonnées dans des citernes afin que les impuretés tenues en suspension puissent se déposer. Or cette clarification est d'une lenteur extrême.

En 1847, un chimiste anglais, M. Spence, est parvenu à la rendre beaucoup plus rapide en traitant directement par l'acide sulfurique artificiel du commerce le minerai grillé porté à température suffisamment élevée.

Aujourd'hui il exploite encore, par le même procédé, le schiste qui se trouve au-dessus du charbon de terre dans le Lancashire. Après la calcination en tas à la manière ordinaire, le minerai est introduit dans des vases couverts, d'une capacité de 20 tonnes chacun, et on le laisse pendant quarante-huit heures environ en contact avec l'acide sulfurique de densité 1,35, à la température de 110 degrés.

C'est aussi à ce savant industriel que l'on doit l'utilisation des eaux ammoniacales pour la substitution de l'alun d'ammoniaque à l'alun de potasse.

Il n'est pas nécessaire de traiter d'abord le minerai par l'acide sulfurique, et ensuite de faire arriver l'eau ammoniacale dans la dissolution du sulfate d'alumine. M. Spence fait arriver dans le mélange de minerai et acide sulfurique, porté vers 110 degrés, de la vapeur d'eau produite dans des bouilleurs où l'on chauffe avec de la chaux les eaux ammoniacales du gaz d'éclairage. L'alumine des schistes s'attaque facilement par l'acide sulfurique et le bisulfate d'ammoniaque (car la liqueur reste toujours acide), qui se produit par suite de l'arrivée des vapeurs ammoniacales dans le mélange ; la liqueur qui résulte de ce traitement s'écoule ensuite dans des réservoirs où on l'agite continuellement pour qu'elle ne dépose que de petits cristaux.

Si, après l'avoir bien égoutté, on fait recristalliser une seule fois ce premier dépôt, on obtient de l'alun ammoniacal tout à fait exempt de fer.

Les dispositions à employer pour redissoudre et faire recristalliser l'alun sont celles que nous avons mentionnées ci-dessus.

II. — Dans les environs de Liège, on exploite, depuis la fin du seizième siècle, un schiste alumineux, appelé *ampélite*, qui se trouve à la base du terrain houiller, et qui forme dans ce pays des gisements d'une puissance considérable.

Cette roche est composée de la manière suivante :

Silice	60,0
Alumine	17,0
Potasse	2,5
Carbone	4,5
Pyrite	7,0
Chaux, magnésie	5,0
Carbonate de fer	4,0

L'ancienne exploitation de cette roche en vue de la fabrication de l'alun consistait en un grillage à l'air suivi d'un lessivage méthodique.

On a traité ainsi jusqu'à 216 000 mètres cubes de terre par année; les résidus se sont accumulés aujourd'hui au point de former en certains endroits de véritables montagnes.

Ce sont ces résidus que MM. de Lamine traitent de nouveau dans leurs usines à Ampsin, près de Liège, pour en retirer du sulfate d'alumine et de l'alun, car ils contiennent encore une notable proportion d'alumine, comme le montrent les nombres suivants :

Silice	63	pour 100.
Alumine	18	—
Oxyde de fer	13	—
Magnésie et potasse	6	—

Le principe du traitement consiste à faire passer dans ces minerais humides un courant de gaz acide sulfureux ; en présence de l'oxygène de l'air atmosphérique, ce gaz fournit de l'acide sulfurique, qui peu à peu se transforme en sulfate d'alumine.

Le gaz sulfureux, produit par le grillage de la blende dans une fabrique de zinc, circule dans une série de canaux horizontaux, découverts, de 1 mètre de haut et 1 mètre de large, remplis du minerai alumineux, et il est complètement absorbé.

L'ensemble de cette canalisation forme ainsi une longueur de plus de 4 kilomètres, sur le même plan horizontal; et souvent on dispose ces canalisations en plusieurs étages les uns au-dessus des autres.

Lorsque ces résidus de schistes sont suffisamment épuisés, on les divise en fragments, qu'on soumet au lessivage avec de l'eau.

Les liqueurs ainsi obtenues sont converties ensuite en aluns, ou bien elles sont concentrées à 50 degrés Baumé et versées dans des formes où le sulfate d'alumine se solidifie.

Mais le sulfate ainsi obtenu est très impur; il contient la plupart des sels de l'eau de lavage, et surtout du fer dans la proportion de 3 à 6 pour 100; il contient en outre de l'acide sulfurique en excès.

Pour améliorer ce produit, M. de Lamine s'appuie sur ce que, sous l'action de la chaleur, l'alumine précipite l'oxyde de fer et en même temps sature l'acide sulfurique libre.

Il calcine donc les vieux schistes alumineux sur la sole d'un four à réverbère et les arrose ensuite avec du sulfate d'alumine brut, de manière à en faire une bouillie épaisse.

Après refroidissement, il épuise la masse par l'eau; le fer reste avec les matières insolubles. La liqueur ainsi obtenue fournit après concentration du sulfate d'alumine assez pur pour la plupart de ses applications.

AU MOYEN DES ARGILES

On désigne habituellement sous le nom d'argiles des matières terreuses qui possèdent la propriété de former avec l'eau une masse plastique, facile à travailler et à mouler et qui, pour cette raison, sont employées à la fabrication des briques, des poteries, des pipes, etc.

L'élément constitutif de l'argile est un silicate d'alumine hydraté auquel attribue la formule :

$$Al^2O^3,2\,SiO^2,2\,HO,$$

et dans lequel l'alumine peut être remplacée par de l'oxyde de fer.

Mais l'argile peut renfermer en outre un nombre considérable d'autres éléments ; en effet le silicate d'alumine des argiles provient de la décomposition des feldspaths au moyen de l'eau et de l'acide carbonique de l'air, comme le montre l'équation suivante :

$$KO,Al^2O^3,6\,SiO^2 + 2\,HO + CO^2 = Al^2O^3,2\,SiO^2,2\,HO + KO,CO^2 + 4\,SiO^2.$$

Après sa mise en liberté, le silicate d'alumine est souvent entraîné par les eaux et se dépose loin de l'endroit où se trouvait le feldspath primitif; dans son trajet, il se mêle à des substances fort diverses, telles que quartz, feldspath, mica, bitumes, carbonates de chaux et de magnésie, alcalis, oxydes de fer, etc., etc.

Les argiles les plus pures sont celles qui sont recherchées pour la préparation des aluns ; voici la composition d'un type de ces argiles (1) :

Alumine	27,0
Silice	66,0
Sesquioxyde de fer	3,0
Potasse	2,0
Chaux et magnésie	0,8
Eau	1,2
	100,0

Pour préparer de l'alun avec une argile de cette espèce, on commence par la calciner légèrement, afin de chasser l'eau qu'elle contient ; le fer se trouve en même temps peroxydé, et l'alumine devient plus facilement soluble dans l'acide sulfurique.

Après avoir pulvérisé la masse, on l'ajoute par petites portions à de l'acide

(1) Citée dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, année 1876, p. 917.

sulfurique préalablement porté à l'ébullition dans des vases de plomb. — On peut employer :

204 kilogrammes d'argile,
136 litres d'eau,
212 kilogrammes d'acide sulfurique de densité 1,75.

Il se produit immédiatement une vive effervescence, qui oblige à éloigner le feu ; bientôt la masse s'épaissit et devient très dure. On la divise ensuite en gros fragments, que l'on traite par l'eau chaude pour avoir une solution de sulfate d'alumine.

Lorsque cette dissolution s'est clarifiée par le repos, on la fait bouillir avec du sulfate de potasse, et on l'abandonne ensuite dans des bassines en plomb, où elle dépose des cristaux d'alun. Le sulfate de potasse est fréquemment remplacé par le chlorure de potassium dans le traitement de la solution acide de sulfate d'alumine.

Clemm a conseillé l'emploi des sels de Stassfurt en vue de la préparation de l'alun au moyen des argiles. Il faut d'abord attaquer l'argile par l'acide chlorhydrique, et ensuite pour chaque molécule de chlorure d'aluminium contenu dans la dissolution, y ajouter molécule de *schœnite:* $SO^3,KO + SO^3,MgO + 6HO$, et 2 molécules de *kiesérite:* $SO^3,MgO + HO$. La réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$Al^2Cl^3 + SO^3,KO + 3(SO^3,MgO) = KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 3MgCl.$$

L'alun se sépare facilement du chlorure de magnésium beaucoup plus soluble que lui.

AU MOYEN DE LA BEAUXITE

La beauxite est un minéral d'une très grande importance pour la préparation de l'alumine et de ses composés. Sa composition est très variable, mais elle est intermédiaire entre le diaspore, qui est de l'alumine hydratée, et l'hématite rouge.

Ce minéral a été découvert dans le midi de la France, près du village des Baux. Il en existe de nombreux gisements dans les départements du Var et des Bouches-du-Rhône qui s'étendent sur une longueur de 150 kilomètres entre Tarascon et Antibes.

M. Augé, industriel à Montpellier, en a récemment découvert un gisement considérable à Villevayrac, localité située dans le département de l'Hérault. La beauxite forme là un affleurement en forme de fer à cheval d'environ 9 kilomètres de longueur, sur une largeur de 10 à 12 mètres, autour de la colline sur laquelle est bâti le village de Villevayrac ; l'épaisseur de la couche de beauxite n'est pas encore connue, mais elle est sans doute considérable. Ce gisement de beauxite est donc d'une très grande importance.

Pour l'exploiter, la Société Augé et C[ie] a acheté une partie des terrains qui

recouvrent la beauxite; pour le reste, elle a acquis le droit de fouille moyennant une redevance payée aux propriétaires.

L'extraction du minerai se fait au moyen d'excavations creusées à ciel ouvert, ou bien par des galeries souterraines. L'attaque du terrain encaissant aussi bien que l'abatage de la beauxite se font à la poudre.

La teneur en fer de la beauxite extraite à Villevayrac est très variable en des points souvent très rapprochés. Les fortes teneurs s'accusent par des colorations rouges plus ou moins prononcées. Dans la belle qualité, la *beauxite pâle*, la teneur en fer ne dépasse pas 2 pour 100. Néanmoins certains échantillons, blancs à l'extérieur, contiennent des rognons rougeâtres de peroxyde, ou de petites veinules d'ocre jaune. D'autres échantillons offrent une gradation parfaite du rouge au blanc. Mais en général il n'en est pas ainsi, et la séparation du rose et du blanc est brusque et nettement marquée. En outre, un grand nombre de morceaux présentent dans leur cassure une surface rose, en général régulière, entourée d'une couche blanche dont l'épaisseur varie de 5 à 10 millimètres.

La beauxite brute, extraite de la mine, est triée à la main, et séparée en trois qualités distinctes suivant la teneur en fer; c'est ainsi qu'on obtient: la beauxite pâle, la beauxite rose et la beauxite rouge; les trois analyses suivantes exécutées au bureau d'essai de l'École des Mines, donnent la composition de ces trois variétés.

	1re qualité. blanche.	2e qualité rose.	3e qualité rouge.
Silice	8,30	10,20	15,00
Alumine	75,70	52,50	35,30
Peroxyde de fer	1,90	24,60	37,90
Chaux	0,30	0,35	0,38
Magnésie	0,18	0,27	0,36
Perte par calcination	13,50	12,00	0,11
	99,88	99,92	99,94

Voici encore deux analyses portant sur des variétés extrêmes:

Alumine	78,07	42,80
Fer	1,68	2,05
Eau	15,00	13,60
Silice, chaux et magnésie	4,80	41,00
	99,55	99,45

On peut aussi séparer du premier choix une beauxite très friable, sans aucune trace de rognons de fer, un peu pisolithique, qui donnerait jusqu'à 92 pour 100 d'alumine hydratée.

En général les exploitants garantissent aux acheteurs un minerai contenant 60 pour 100 d'alumine; ils arrivent à satisfaire à cette condition en mélangeant des teneurs de 52 à 55 triées à la main avec des teneurs de 72 à 75, de sorte que la composition moyenne reste toujours au-dessus de la teneur garantie.

La beauxite est livrée au commerce sous deux états différents, correspondant

aux différents usages de cette substance : elle est vendue en blocs, ou en poudre; pour l'amener à ce dernier état, on la broie sous des meules verticales et on la tamise ensuite.

Applications industrielles de la beauxite. — La beauxite est actuellement utilisée pour la préparation de l'alumine, du sulfate d'alumine et des aluns, et enfin pour la fabrication des produits réfractaires.

1° *Alumine.* — Pour extraire l'alumine contenue dans la beauxite, il faut d'abord transformer cette alumine en aluminate de soude, dissoudre ensuite ce sel dans l'eau, et en précipiter l'alumine par un courant d'acide carbonique.

On a fait connaître un très grand nombre de procédés pour faire de l'aluminate de soude.

I. — Morin a conseillé de dissoudre la beauxite pulvérisée au moyen d'une solution de soude caustique, en chauffant le tout à une température convenable.

Mais ce même chimiste est arrivé à de meilleurs résultats en remplaçant la solution de soude caustique par du carbonate de soude. Nous avons exposé avec détails, page 14, toutes les parties de cette remarquable industrie, il n'y a donc pas lieu d'y revenir ici.

II. — On a essayé de remplacer le carbonate de soude par le sulfate, et on a constaté que le mélange d'alumine et de sulfate de soude peut être exposé à la chaleur rouge sans qu'il y ait réaction, mais qu'en présence de la vapeur d'eau il y a formation d'aluminate de soude.

L'expérience a montré également que ce sel se forme beaucoup plus facilement lorsque, avant la calcination, on ajoute au mélange de sulfate de soude et d'alumine une certaine quantité de charbon. Mais alors la solution d'aluminate de soude obtenue par le lessivage de la masse calcinée est souillée par une combinaison de sulfure de sodium avec le sulfure de fer que l'on connaît déjà depuis longtemps et qu'il est très difficile d'éliminer.

III. — On sait que le premier procédé employé pour préparer l'acide nitrique consistait à chauffer le salpêtre avec de l'argile humide; en s'appuyant sur cette réaction on a songé à faire de l'aluminate en chauffant de la beauxite avec du nitrate de soude; les vapeurs nitreuses qui se forment pendant la réaction pourraient être utilisées dans la préparation de l'acide sulfurique.

IV. — Mentionnons enfin, pour terminer, les essais qui ont été tentés pour attaquer la beauxite par le sel marin. Ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre, même au rouge, à moins qu'on ne fasse agir la vapeur d'eau sur le mélange. Déjà, en 1847, cette réaction a été appliquée à la préparation de la soude. Après la découverte de la beauxite, MM. Lechatellier et Jacquemart ont essayé de préparer à Nanterre d'abord, à Salindres ensuite, de l'aluminate de soude en faisant réagir, à une température élevée, dans un four à réverbère, de la beauxite, du sel marin et de la vapeur d'eau.

La température très élevée à laquelle il convient de faire cette réaction paraît être le principal obstacle à l'emploi de ce procédé.

En résumé l'attaque de la beauxite par le carbonate de soude, est la seule méthode employée aujourd'hui pour préparer l'aluminate de soude.

2° *Sulfate d'alumine.* — La Société Augé et Cie, qui exploite les gisements

de Villeveyrac, a fondé, en 1874, une usine à Sorgues près d'Avignon pour la préparation du sulfate d'alumine au moyen de la beauxite.

Voici les détails du procédé suivi à l'origine de cette fabrication (1) :

I. — On mélange environ 40 parties de beauxite pulvérisée avec 50 parties d'acide sulfurique à 50 degrés Baumé et 10 parties d'eau pure. On chauffe doucement le mélange, soit au four à réverbère pavé en grès, soit dans des chaudières en tôle plombée, jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit bien saturé. On décante le sulfate d'alumine boueux ainsi formé, et on le coule dans des moules, ou bien on divise les blocs très solides provenant du refroidissement de la matière, en morceaux parallélipipédiques, qui sont livrés au commerce, ou servent à la fabrication ultérieure des dérivés de l'alumine.

Ce produit, appelé le *sulfate d'alumine brut*, contient 80 pour 100 de sulfate d'alumine neutre et 20 pour 100 de silice gélatineuse ou de sels de fer. Il a pu être employé tel quel dans la fabrication des papiers ordinaires, car la silice s'incorpore facilement à la pâte du papier.

Pour pouvoir servir à la préparation de l'alun, ce produit doit être traité par l'eau, qui laisse la silice à l'état insoluble et qui dissout le sulfate d'alumine. Mais cette dissolution contient la majeure partie du fer contenu dans la beauxite, et on sait que ce métal est nuisible à la plupart des applications du sulfate d'alumine et de l'alun.

II. — Pour éviter cet inconvénient, MM. Augé et Cie ont modifié la fabrication primitive du sulfate d'alumine de la manière suivante (2) :

Le sulfate d'alumine brut ayant été traité par l'eau pour précipiter la silice, on introduit dans la dissolution des lames de zinc en quantité convenable. Ce métal sature d'abord la petite quantité d'acide libre contenu dans la liqueur, puis il précipite le fer en poudre noire. Comme ce précipité se dépose avec la silice, l'épuration ne nécessite qu'un seul lavage. Le dépôt total ayant été séparé par décantation, il suffit de concentrer la dissolution pour obtenir le sulfate d'alumine à l'état solide.

Le traitement par le zinc est insuffisant pour précipiter tout le fer contenu dans la liqueur, mais il ramène le reste du fer à l'état de protoxyde; et, sous cette dernière forme, ce métal est sans inconvénient pour les applications du sulfate d'alumine.

III. — Enfin, en dernier lieu, MM. Augé et Cie sont parvenus à séparer tout le fer contenu dans leurs dissolutions de la manière suivante :

Si dans une dissolution de sulfate d'alumine contenant du sulfate de fer ramené par une méthode quelconque au minimum d'oxydation, on sature avec précaution à l'aide d'une base telle que potasse, soude, magnésie ou alumine, ou d'un sel tel que carbonate de potasse, de soude ou de magnésie, aluminate de potase ou de soude, on obtient à chaud ou à froid, au bout d'un temps plus ou moins long, la précipitation de l'alumine sous forme de sulfates basiques mélangés d'un peu d'alumine. Ce précipité contient une bonne partie de l'acide sulfurique, il est facile à laver. De plus, il est débarrassé de tous les sels

(1) Brevet Laur, 1874.
(2) Brevet Laur, 1er décembre 1876.

étrangers, car ceux-ci sont restés en dissolution, et, par décantation et lavage, on parvient à les éliminer complètement.

En ajoutant à ces sulfates basiques une quantité convenable d'acide sulfurique, on prépare ensuite des sulfates contenant les différentes teneurs en alumine réclamées par l'industrie. Ils peuvent en outre servir à la préparation des autres sels d'alumine, que l'on obtient ainsi à l'état d'une très grande pureté.

AU MOYEN DES SCORIES DES HAUTS FOURNEAUX

Lorsque les scories des hauts fourneaux renferment plus de 25 pour 100 d'alumine, on peut les traiter avec quelque avantage pour en extraire cette base, et la transformer en sulfate d'alumine ou en alun.

Pour arriver à ce résultat, on dissout les scories, réduites en petits morceaux, au moyen de l'acide chlorhydrique; il se dégage simultanément de l'acide sulfhydrique dû à la décomposition du sulfure de calcium des scories; ce gaz ramène les sels de fer au minimum, et cela est d'une grande importance, car lorsqu'on ajoute ensuite à cette dissolution du carbonate de chaux, le fer reste en dissolution, tandis que la silice et l'alumine se précipitent.

Le liquide décanté et évaporé fournit du chlorure de calcium; le dépôt, lavé avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, est ensuite desséché pour rendre la silice insoluble; en le reprenant par l'acide sulfurique, on a du sulfate d'alumine exempt de fer, et de la silice qui peut être utilisée pour faire du silicate de soude. D'après Lürmann (1), si la scorie renferme:

Alumine.............	25	pour 100.
Chaux................	42	—
Silice................	31	—

il faut, pour en dissoudre 100 kilogrammes, 333 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 34 pour 100, et $58^{kg},5$ d'acide sulfurique à 50 degrés Baumé, pour transformer l'alumine en sulfate. On obtient finalement :

Chlorure de calcium.......	91	kilogrammes.
Sulfate d'alumine..........	180	—
Silice....................	31	—

AVEC LES PHOSPHATES D'ALUMINE NATURELS

Ces minerais qui nous viennent des Indes occidentales renferment de l'acide phosphorique, de l'alumine et un peu de fer.

Pour transformer en alun l'alumine qu'ils contiennent, le traitement le plus simple consiste à les attaquer directement par les acides chlorhydrique ou sul-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIV, p. 351.

furique, à ajouter ensuite du sulfate de potasse ou d'ammoniaque à la solution, et enfin à faire cristalliser (1).

M. Spence, dont nous avons déjà parlé ci-dessus, se sert de ces minerais pour faire de l'alun d'ammoniaque en les traitant de la manière suivante :

Le minerai, réduit en petits fragments, est mélangé avec du charbon, puis porté au rouge dans une espèce de four à chaux ; le résidu de cette calcination est ensuite attaqué par l'acide sulfurique de densité 1,6 dans des bassines en plomb où arrive un courant de vapeur d'eau. Lorsque la dissolution est complète, on l'étend d'eau jusqu'à lui donner la densité 1,45 et on la fait arriver dans des vases de plomb entièrement clos. On fait ensuite barbotter dans cette liqueur un courant de gaz ammoniac provenant de la distillation des eaux ammoniacales du gaz d'éclairage ; on la décante enfin dans les vases où doit se faire le dépôt des cristaux d'alun.

Les eaux mères renferment de l'acide phosphorique, des sulfates d'alumine et de fer en petites quantités, et enfin du sulfate et du phosphate d'ammoniaque

On en retire encore une certaine quantité de matières que l'agriculture utilise.

AVEC LES FELDSPATHS NATURELS

On a essayé d'utiliser l'alumine et la potasse contenues dans les feldspaths, pour faire de l'alun.

Quoique l'emploi de ces matériaux ne présente aujourd'hui que fort peu d'intérêt, nous dirons quelques mots des moyens à employer pour attaquer les feldspaths.

I. — Les composés de cette nature qui résistent à l'action directe de l'acide sulfurique peuvent être décomposés par le carbonate de potasse. Mohr conseille de mélanger 130 parties de feldspath avec 70 ou 80 parties de carbonate de potasse et assez d'eau pour en faire une pâte plastique. On divise ensuite cette masse en morceaux ressemblant à des briques, et on les calcine modérément. Après avoir pulvérisé le produit ainsi obtenu, on l'humecte avec de l'eau et on lui ajoute 196 parties d'acide sulfurique concentré. La silice se précipite et l'alun reste en dissolution.

II. — Turner a proposé de fondre le feldspath avec du sulfate de potasse et d'incorporer à la masse en fusion, du carbonate de potasse. Si on traite par l'eau la masse vitreuse ainsi obtenue, on lui enlève du silicate de potasse soluble, et, en traitant par l'acide sulfurique bouillant le silicate double d'alumine et de potasse qui reste, on précipite la silice et on forme de l'alun.

III. — On peut encore attaquer par l'acide sulfurique un mélange de 2 parties de feldspath et de 3 parties de spath fluor. Il suffit de maintenir le mélange au rouge jusqu'à ce que les vapeurs d'acide fluorhydrique aient cessé de se dégager. En traitant ensuite la masse par l'eau, on obtient une dissolution d'alun.

(1) Neurland, *Ber. der deutsch. Gesell.*, 1872, p. 124. — Townsend, *ibid.*, 1872, p. 39.

SÉLÉNITES D'ALUMINE

On connaît aujourd'hui quatre sélénites d'alumine hydratés.

Le premier 4 Al^2O^3,9 SeO^2,3 HO s'obtient en ajoutant du sélénite de soude à une dissolution de sulfate d'alumine maintenue en excès; c'est un précipité amorphe, volumineux, qui, sous l'action de la chaleur, se décompose intégralement, et laisse comme résidu une poudre volumineuse d'alumine.

Les trois autres sélénites s'obtiennent en traitant par l'acide sélénieux celui qui vient d'être décrit (Nilson).

Ajoute-t-on à ce premier sel 16 pour 100 d'acide sélénieux, on obtient un nouveau sélénite cristallin, peu soluble dans l'eau, qui a pour formule :

$$Al^2O^3,3\,SeO^2,7\,HO.$$

Lui ajoute-t-on 80 pour 100 d'acide sélénieux, on obtient un nouveau sel soluble à chaud dans la liqueur, mais qui s'en sépare si on y ajoute de l'eau. Il a pour formule :

$$2\,Al^2O^3,9\,SeO^2,12\,HO.$$

Enfin si, pour une partie du premier sélénite, on ajoute 200 parties environ d'acide sélénieux, on obtient un quatrième composé, insoluble dans l'eau, répondant à la formule :

$$Al^2O^3,6\,SeO^2,5\,HO.$$

NITRATE D'ALUMINE

$$Al^2O^3,3\,AzO^5 + 18\,HO$$

On obtient ce sel en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide azotique concentré; si on évapore la dissolution en ayant soin de la maintenir fortement acide, elle laisse déposer, par refroidissement, de volumineux cristaux, contenant 15 équivalents d'eau d'hydratation.

Ce sel est déliquescent, ce qui rend difficile la détermination de sa forme cristalline; cependant on peut y constater la présence de tables appartenant au système rhombique, présentant des angles de 106 et 74 degrés (1).

Les cristaux d'azotate d'alumine fondent à 72°,8 et donnent un liquide incolore, qui, en se solidifiant par refroidissement, prend une texture cristalline.— Ils sont solubles dans l'eau, l'acide nitrique et l'alcool; en évaporant ces

(1) Salm-Hortsmar. *Jahresb.*, 1850, p. 301.

dissolutions, on obtient, par ce moyen, une masse gommeuse, mais on ne peut régénérer les cristaux primitifs.

Ce sel se décompose facilement sous l'action de la chaleur.

Maintenu pendant trente-six heures à 100 degrés, il perd la moitié de son poids, et laisse comme résidu un sel soluble qui a pour formule :

$$2Al^2O^3,3AzO^5 + 3HO.$$

Porté à 140 degrés, ce résidu devient de l'alumine hydratée ($Al^2O^3,6\,HO$) exempte d'acide nitrique (Deville) (1).

Cette propriété permet de séparer l'alumine de la chaux et de la magnésie dont les nitrates résistent mieux que le nitrate d'alumine à l'action de la chaleur.

Composition.	Trouvé (Ordway).	Calculé.
—	—	—
Alumine	13,70	13,72
Acide nitrique	42,21	42,14
Eau	»	43,14
		100,00

PHOSPHATES D'ALUMINE

PHOSPHATES ANHYDRES

Métaphosphate ($Al^2O^3,3PhO^5$). — Pour obtenir ce composé (2), Maddrell dissolvait de l'alumine dans de l'acide phosphorique trihydraté, évaporait la dissolution et portait le résidu à 316 degrés. Il se précipitait alors une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans les acides, dont la composition répondait à la formule ci-dessus.

MM. P. Hautefeuille et J. Margottet (3) ont obtenu le métaphosphate d'alumine à l'état cristallisé, en chauffant de l'alumine amorphe, ou du phosphate d'alumine obtenu par précipitation, dans un bain d'acide métaphosphorique maintenu à sa température de fusion.

En traitant la masse par l'eau bouillante, après son complet refroidissement, on obtient le métaphosphate d'alumine sous forme de gros cristaux cubiques, présentant les modifications qui conduisent à l'octaèdre, au dodécaèdre rhomboïdal, ou au trioctaèdre ; ils n'ont pas d'action sur la lumière polarisée.

Le métaphosphate d'alumine ne s'obtient ainsi en beaux cristaux qu'autant que l'acide métaphosphorique se trouve en très grand excès par rapport à l'alu-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 9.
(2) *Jahresb.*, 1847, p. 148.
(3) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 512.

mine ou au phosphate d'alumine que l'on soumet à l'attaque. Dans le cas où le bain serait pâteux, on n'obtiendrait que des cristaux mal formés, ressemblant à des polyèdres sphériques; mais alors, en ajoutant au bain une petite quantité de phosphate tribasique d'argent, on lui fait acquérir de la fluidité, et les cristaux ainsi obtenus possèdent tous les caractères énumérés ci-dessus; ils ne contiennent d'ailleurs que des quantités d'argent absolument insignifiantes.

Les métaphosphates de sesquioxyde de fer, de sesquioxyde de chrome et d'urane se préparent comme le métaphosphate d'alumine; mais on les obtient sous forme de cristaux orthorhombiques dépolarisant énergiquement la lumière polarisée.

Si l'on se bornait à étudier isolément ces quatre types de cristaux, on serait conduit à douter de leur isomorphisme. Mais en préparant le métaphosphate d'alumine en présence de quantités variables de phosphates de sesquioxyde de chrome, de fer et d'urane, on peut constater que l'alumine et les autres sesquioxydes se remplacent en toutes proportions.

Les cristaux des phosphates doubles ainsi obtenus ont pour forme dominante un prisme portant des facettes hémiédriques conduisant à un tétraèdre. Si l'alumine est en très grand excès vis-à-vis des autres sesquioxydes, les cristaux agissent sur la lumière polarisée, bien que la forme dominante de ces cristaux soit le tétraèdre. Mais si les phosphates doubles ne renferment que de faibles quantités d'alumine, les facettes hémiédriques disparaissent et les cristaux présentent les macles souvent observées sur les substances dont la forme cristalline est un prisme orthorhombique voisin de 90 degrés.

La présence des phosphates de sesquioxyde de chrome, d'urane et de fer, même en très petite quantité, modifie donc les propriétés optiques du métaphosphate d'alumine, quoique les cristaux du phosphate double conservent la régularité apparente du système cubique.

On est donc en présence d'un cas d'isomorphisme analogue à celui que présente la leucite naturelle purement alumineuse et la leucite artificielle contenant du fer. L'une et l'autre ont des formes identiques, sinon très voisines; la première est sans action sensible sur la lumière polarisée, tandis que la seconde est fortement biréfringente. Le même fait s'observe dans les métaphosphates d'alumine, de fer, de chrome et d'urane, car le prisme orthorhombique des métaphosphates colorés diffère peu du cube, et les cristaux de métaphosphate d'alumine rappellent ceux des substances pseudo-cubiques.

Action du phosphate tribasique d'argent sur le métaphosphate d'alumine. Autres phosphates. — Dans un travail en cours de publication, MM. Hautefeuille et Margottet ont montré qu'en traitant le métaphosphate d'alumine par l'acide métaphosphorique fondu additionné d'une quantité croissante de phosphate tribasique d'argent, on peut obtenir en très beaux cristaux, non seulement le pyrophosphate $Al^2O^3,2\,PhO^5$, mais encore le phosphate $2\,Al^2O^3,3\,PhO^5$.

Ainsi, on a vu ci-dessus que le métaphosphate d'alumine $Al^2O^3,3\,PhO^5$ cristallise dans l'acide métaphosphorique fondu additionné d'une petite quantité de phosphate tribasique d'argent, et que les cristaux pseudo-cubiques ainsi obtenus sont exempts d'argent.

Mais, si le phosphate tribasique d'argent se trouve en proportion un peu notable dans le bain en fusion, on obtient, avec le métaphosphate d'alumine, des cristaux biréfringents ayant une action très vive sur la lumière polarisée. Ces derniers se forment, à l'exclusion de ceux de métaphosphate, lorsqu'on ajoute deux parties d'alumine dans un bain formé de 4,6 parties d'acide métaphosphorique et de 8 parties de phosphate tribasique d'argent. On arrive encore au même résultat en traitant directement les cristaux de métaphosphate d'alumine par trois fois environ leur poids de phosphate tribasique d'argent; ce dernier composé s'enrichit en acide phosphorique aux dépens du sel d'alumine, et l'on se trouve dans les mêmes conditions que précédemment.

Les cristaux ainsi obtenus sont incolores, d'une transparence parfaite, et dérivent d'un prisme orthorhombique ; leur composition répond à la formule :

$$2Al^2O^3,AgO,4PhO^5,$$

ou

$$2Al^2O^3,3PhO^5 + AgO,PhO^5.$$

Ce phosphate double est une des plus belles matières qu'on puisse obtenir par la voie sèche. Sa cristallisation rapide est la conséquence de son peu de stabilité dans le mélange fondu.

En effet, un léger excès d'acide métaphosphorique donne naissance à des cristaux clinorhombiques de pyrophosphate d'alumine, $Al^2O^3,2PhO^5$, exempts d'argent; tandis qu'un excès de phosphate tribasique d'argent transforme les cristaux primitifs, ou ceux de pyrophosphate, en octaèdres aigus, qui semblent dériver d'un prisme clinorhombique, et qui répondent à la formule :

$$2Al^2O^3,3PhO^5.$$

La réaction du phosphate d'argent sur ces différents cristaux permettra également d'obtenir le phosphate neutre Al^2O^3,PhO^5.

PHOSPHATES HYDRATÉS

I. — ORTHOPHOSPHATES

1° *Phosphate neutre* ($Al^2O^3,PhO^5,9HO$). — Ce composé s'obtient à l'état hydraté en précipitant complètement une dissolution d'alun par du phosphate de soude. Sa teneur en eau varie suivant les auteurs qui l'ont déterminée.

Desséché à l'air, il contiendrait, d'après Rammelsberg, 9 équivalents d'eau, tandis que desséché sur l'acide sulfurique il n'en contiendrait que de 6 à 8. Millot n'a trouvé que 2 équivalents d'eau.

D'après Ludwig, le précipité ainsi formé ne serait pas le sel neutre, et, pour 8 équivalents d'alumine, il en renfermerait 9 d'acide phosphorique.

Le phosphate d'alumine ainsi précipité, est gélatineux; desséché, il se transforme en une poudre blanche; il est infusible au rouge.

Il se dissout dans les solutions alcalines, mais il en est précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque, et les chlorures de calcium et de baryum; dans ces deux derniers cas, le précipité est composé de phosphate de chaux ou de baryte; les silicates alcalins produisent dans ces mêmes solutions un précipité de silicate d'alumine.

Le phosphate d'alumine n'est pas intégralement décomposé, soit par les carbonates alcalins maintenus en fusion, soit par l'ammoniaque portée à l'ébullition. Fondu avec du fer en présence de la silice, il est décomposé et fournit du phosphure de fer.

Il est soluble dans les acides minéraux, à moins qu'il n'ait été porté au rouge, mais il est insoluble dans l'acide acétique; de là la possibilité de séparer le phosphate d'alumine des phosphates de chaux, de magnésie et de leurs analogues. En effet, si à une dissolution de ces différents phosphates dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque, le phosphate d'alumine se précipite seul. Les phosphates de fer et d'urane se comportent dans cette circonstance comme le phosphate d'alumine.

La solution de phosphate d'alumine dans l'acide azotique est intégralement décomposée, lorsque, après y avoir ajouté de l'acide tartrique, on la sature par l'ammoniaque; tout l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; ce sel n'entraîne avec lui que des traces d'alumine, de sorte que cette réaction constitue un mode très précis de séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine.

L'ammoniaque seule précipite la dissolution de phosphate d'alumine dans les acides. D'après Rammelsberg (1), le précipité ainsi formé a pour formule :

$$4Al^2O^3,3PhO^5 + 18HO.$$

Mais Millot (2) affirme que c'est le sel neutre qui se précipite dans cette circonstance.

2° *Phosphates acides.* — Millot (3) a fait connaître deux phosphates de ce genre.

Le premier :

$$2Al^2O^3,3PhO^5 + 16HO.$$

s'obtient en faisant bouillir un mélange de sulfate d'alumine et de phosphate d'ammoniaque ordinaire en dissolution, en ayant soin d'ajouter à ce mélange

(1) *Pogg. Ann.*, t. LXIV, p. 407.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 242.
(3) *Ibid.*, t. XXIII, p. 244.

une certaine quantité d'acide sulfurique, lequel s'oppose à la précipitation de l'alumine en excès. C'est un précipité qu'il faut filtrer et laver à chaud ; si on la laissait refroidir dans la liqueur où il a pris naissance, il disparaîtrait de nouveau par suite d'une réaction inverse :

$$2Al^2O^3,3SO^3 + 6AzH^4O,2HO,PhO^5 = 2Al^2O^3,3PhO^5 + 3AzH^4O,SO^3 + SO^3,HO.$$

Il devient insoluble dans les acides après avoir été calciné au rouge.

Le second a pour formule :

$$Al^2O^3,2PhO^5,8HO.$$

On l'obtient en traitant à froid, ou à 100 degrés, le phosphate précédent par l'acide phosphorique, employés à équivalents égaux ; on lave le résidu insoluble et on le sèche à 100 degrés. Après calcination, ce nouveau phosphate est insoluble dans les acides, mais soluble dans les alcalis.

3° *Phosphate basique* ($3Al^2O^3,2PhO^5 + 8HO$). — Millot a obtenu ce composé en précipitant par l'ammoniaque la solution d'un des phosphates précédents dans un acide ; un excès d'ammoniaque redissout le précipité. Calciné, ce sel est soluble dans les acides.

Pyrophosphate ($2Al^2O^3,3PhO^5 + 10HO$). — Le sel s'obtient sous forme de précipité blanc amorphe, en ajoutant du pyrophosphate de soude à une dissolution de chlorure d'aluminium, jusqu'à neutralisation de la liqueur. Il est soluble dans les acides minéraux, dans la dissolution de pyrophosphate de soude, mais non dans l'acide acétique ; il se dissout également dans les dissolutions alcalines et dans l'ammoniaque ; toutefois, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, il est insoluble dans ce dernier réactif (1) (Schwarzenberg).

CARBONATE D'ALUMINE

Si on ajoute goutte à goutte une solution d'alun préalablement refroidie dans une solution froide de carbonate de soude, en agitant constamment, jusqu'à ce que la réaction devienne faiblement alcaline, on obtient un précipité, qui, après avoir été lavé avec de l'eau froide, chargée d'acide carbonique, contient, lorsqu'il est encore humide, 1 équivalent d'alumine pour 1 équivalent d'acide carbonique.

Si l'alun se trouvait en excès dans le liquide, comme cela arriverait si l'on versait la solution de carbonate de soude dans celle d'alun, le précipité ne contiendrait qu'une faible proportion d'acide carbonique par rapport à l'alumine.

On arriverait au même résultat en versant rapidement la dissolution d'alun dans celle de carbonate de soude.

Dans toutes les circonstances où l'on ne prend pas les précautions indiquées

(1) *Jahresb.*, 1847-1848, p. 348.

ci-dessus pour faire la précipitation, le précipité contient des proportions d'acide carbonique variant dans des limites très étendus.

BORATES D'ALUMINE

Anhydre ($BoO^3,3Al^2O^3$). — Ce composé a été obtenu à l'état cristallisé, par Ebelmen, de deux façons différentes :

1° Dans le but de préparer un aluminate de cadmium analogue au spinelle zincifère (1), ce savant chauffait, à la température des moufles à cuire les boutons, un mélange composé de :

	gr.
Alumine	7,5
Oxyde de cadmium	15,0
Acide borique fondu	12,5

Après trois jours de chauffe, la matière a été retirée du feu ; la capsule de platine qui la contenait était recouverte de cristaux transparents, assez durs pour rayer le quartz ; leur forme était celle des prismes rectangulaires atteignant de de 6 à 10 millimètres de longueur, mais mal terminés. Leur densité était égale à 3,00.

Ces cristaux ne renfermaient que de l'alumine et de l'acide borique. Tout l'oxyde de cadmium s'était volatilisé avec la majeure partie de l'acide borique.

2° Pour obtenir l'alumine à l'état de corindon, Ebelmen (2) chauffait, comme on l'a déjà dit, un mélange d'alumine et de borax à la température des fours à porcelaine. Dans ces conditions, l'alumine ne serait pas attaquée par l'acide borique seul.

La proportion de borax la plus convenable était de 3 à 4 pour 1 d'alumine.

Après complète volatilisation du borax, Ebelmen obtenait deux sortes de cristaux : les uns, d'alumine pure, en rhomboèdres basés ; les autres, en longues aiguilles bleuâtres, se trouvent seulement sur les bords et même quelquefois sur les parois extérieures de la capsule qui a servi à chauffer le mélange. Ils paraissent s'être formés comme les sels qui grimpent le long des capsules dans les évaporations aqueuses.

Ces derniers cristaux sont plus abondants que ceux de corindon et paraissent se former avant ceux-ci, quand la température n'est point encore arrivée à sa limite la plus élevée.

Ils ont la même dureté que ceux décrits ci-dessus ; leur densité est comprise entre 2,96 et 3,00.

Composition. — Ebelmen a séparé l'acide borique de l'alumine par des

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 40.
(2) *Ibid.* (3), t. XXXIII, p. 65.

traitements réitérés au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé.
Alumine.............	82,6	82,2	81,6
Acide borique........	»	»	18,4
			100,0

MM. Troost et Hautefeuille (1) ont obtenu le borate anhydre d'alumine, en chauffant de l'alumine dans du chlorure de bore en vapeur.

Enfin MM. Fremy et Feil l'ont également préparé en chauffant du fluorure d'aluminium avec de l'acide borique (2).

Hydratés. — Si l'on précipite une dissolution froide d'alun par le borate de soude, on obtient, d'après H. Rose (3), des sels doubles contenant de la soude, mais dont on peut extraire, par le lavage à l'eau, les deux composés qui ont pour formule :

$$2Al^2O^3,BoO^3 + 5HO,$$
$$3Al^2O^3,2BoO^3 + 8HO.$$

Toutefois, par un lavage très prolongé, ces deux sels sont complètement décomposés, et laissent pour résidu de l'alumine pure.

SILICATES D'ALUMINE

SILICATES ANHYDRES

Ces composés se rencontrent dans la nature à l'état cristallisé ; ils ont pour formule :

$$Al^2O^3,SiO^2.$$

Ils sont inattaquables par les acides et infusibles au chalumeau. On y distingue : le *disthène*, l'*andalousite*, la *silimannite*.

Le disthène se rencontre en prismes doublement obliques ou en masses cristallines translucides, d'un bleu clair, blanches, grises ou jaunes. Les angles qu'on y a mesurés sont :

$$pm = 100°,50'$$
$$pt = 93°,15'$$
$$mt = 106°,15'$$

Densité........... 3,58 3,68

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1819.
(2) *Ibid.*, t. LXXXV, p. 1029.
(3) *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 452.

Les cristaux de disthène sont presque toujours associés avec ceux de staurotide dans le granit, le gneiss, le micaschiste, la dolomie et le calcaire saccharoïde.

L'andalousite se rencontre en prismes rhomboïdaux droits de 90°44'; ils sont opaques, gris ou rosés ; ils se trouvent dans des schistes cristallisés ; leur densité est de 3,2 environ.

L'andalousite se transforme progressivement en une substance kaolinique tendre, souvent pénétrée de nombreuses lames de mica ou de disthène.

La silimanite cristallise sous forme d'un prisme rhomboïdal droit de 111 degrés.— Elle paraît répondre à la formule donnée ci-dessus; néanmoins M. Damour a trouvé :

Silice................	29,58
Alumine.............	60,42

ce qui correspondrait plutôt à la formule :

$$8\,Al^2O^3,9SiO^2.$$

Ce minéral se trouve en longs prismes minces, souvent cannelés, aplatis et contournés.

Densité......... 3,23 3,24

Indépendamment des silicates simples d'alumine, on rencontre encore à l'état naturel des combinaisons de ces silicates avec des fluorures ou des protoxydes. Tels sont la *topaze*, la *staurotide* et les *feldspaths*.

Nous nous attacherons spécialement à l'étude des derniers de ces composés, à cause de leur rôle dans la formation des argiles.

Feldspaths. — On donne le nom de feldspaths à des minéraux dans lesquels l'alumine est combinée avec la silice et avec l'une des cinq bases protoxydes suivantes : potasse, soude, lithine, chaux et magnésie.

Ils présentent en outre ce caractère constant que le rapport de l'oxygène de l'alumine à l'oxygène de la base protoxyde est invariablement celui de 3 : 1.

La silice, par ses variations, constitue les différentes espèces chimiques du groupe.

On distingue habituellement six espèces de silicates, qui sont :

L'anorthite	$CaO,Al^2O^3,2\,SiO^2$	
Le labradorite....	$CaO,Al^2O^3,3\,SiO^2$	
L'andésine	$RO,Al^2O^3,5SiO^2$	$RO \left\{ \begin{array}{l} CaO \\ NaO \end{array} \right.$
L'oligoclase......	$NaO,Al^2O^3,5\,SiO^2$	
L'albite.........	$NaO,Al^2O^3,6\,SiO^2$	
L'orthose........	$KO,Al^2O^3,6\,SiO^2$	

Les cinq premières de ces espèces appartiennent au système anorthique, et la sixième, l'orthose, au système clinorhombique, quoiqu'elle ait même composition que l'albite.

Ces deux espèces de formes cristallines sont très voisines, quoique appartenant à des systèmes différents; toutes présentent deux clivages faciles, rectangulaires ou voisins de 90 degrés.

Si l'on compare les quantités d'oxygène contenues dans la silice, l'alumine et la base protoxyde, on arrive à constituer le tableau suivant :

	Rapports d'oxygène.		
	Base.	Alumine.	Silice.
	—	—	—
Anorthite.................	1	2	4
Labradorite...............	1	2	6
Andésine..................	1	2	8
Oligoclase................	1	2	10
Albite....................	1	2	12

La densité de ces différentes espèces est comprise entre 2,4 et 2,85.

Les feldspaths forment une partie importante d'un grand nombre de roches telles que granits, syénites, gneiss, porphyres, phonolythes, trachytes, etc. — Sous l'action de l'eau et de l'acide carbonique, ils perdent de l'alcali et donnent naissance à des silicates hydratés d'alumine.

SILICATES HYDRATÉS D'ALUMINE

I. *Kaolins*. — Le silicate d'alumine qui a pour formule $Al^2O^3,2SiO^2+2HO$ peut être retiré d'un certain nombre d'argiles. A l'état de pureté il est connu sous le nom de *kaolin*. Il provient de la décomposition des feldspaths et des matières feldspathiques, telles que les granits et les porphyres.

Ainsi le feldspath orthose, sous l'action de l'eau et de l'acide carbonique, se décompose en carbonate de potasse, en silice et en kaolin :

$$KO,Al^2O^3,6SiO^2 + 2HO + CO^2 = Al^2O^3,2SiO^2,2HO + KO,CO^2 + 4SiO^2.$$

Il n'est pas rare de trouver du kaolin, surtout lorsqu'il est déposé là où il a pris naissance, mélangé avec du quartz et du mica ayant appartenu comme lui à une roche feldspathique.

De tous les feldspaths l'orthose est celui qui se décompose le plus facilement sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique de l'air. Les cristaux qui éprouvent cette transformation perdent d'abord leur éclat, leur transparence, leur couleur et leur dureté, et ils se transforment en une masse terreuse souvent mélangée de parties dures inaltérées.

Certaines variétés d'amphigène, comme celles de la Rocca Monfina, exposées aux actions atmosphériques, se transforment plus ou moins complètement, sans changer de forme, en une masse kaolinique friable.

Enfin le béryl est susceptible d'éprouver une transformation analogue. M. Damour a trouvé pour la composition d'un kaolin séparé par lévigation d'un échantillon de béryl de la Vilate, près Chanteloube (Haute-Vienne) (1) :

Silice	45,61
Alumine	38,86
Sesquioxyde de fer	0,94
Glucine	1,10
Eau	14,04
	100,55

ce qui répond assez bien à la formule :

$$Al^2O^3,2SiO^2 + 2HO.$$

Müller a trouvé dans un échantillon de Tirschenreuth, en Bavière, moins altéré que le précédent :

Silice	58,8
Alumine	24,7
Sesquioxyde de fer	2,6
Glucine	10,2
Eau	2,5
	98,8

Sous l'action de l'eau, le kaolin acquiert une certaine plasticité ; les acides azotique et chlorhydrique sont sans action sur lui, mais l'acide sulfurique à chaud dissout l'alumine qu'il contient et met la silice en liberté.

Le kaolin est infusible, à moins qu'il ne soit mélangé avec du feldspath ou bien encore avec du carbonate, du sulfate ou du phosphate de chaux. Alors, sous l'action d'une température élevée, on obtient, suivant la proportion de fondant, ou une matière blanche opaque, ou une matière transparente dans les minces fragments, ou enfin un verre fondu.

De là l'emploi du kaolin dans la fabrication de la porcelaine.

Sous l'action de la chaleur, le kaolin durcit fortement ; en même temps sa densité augmente, mais jusqu'au rouge seulement ; à des températures plus élevées, elle diminue.

C'est ce qui résulte des nombres suivants, obtenus par Laurent, pour la den-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), LXVI, p. 96.

sité du kaolin pulvérisé, après l'avoir porté à des températures graduellement croissantes :

	Densité.
A 100 degrés	2,47
A 150 —	2,53
A 300 —	2,60
Au rouge sombre	2,70
Au bon rouge	2,64
Au blanc naissant	2,50
Au blanc	2,48

Si l'on chauffe jusqu'à fusion du kaolin avec dix fois son poids d'hydrate de potasse, on obtient une masse fluide, dont l'eau enlève, après refroidissement, du silicate et de l'aluminate de potasse.

On obtient un résultat analogue en calcinant jusqu'au rouge blanc le kaolin avec cinq fois son poids de carbonate de soude.

La densité du kaolin est de 2,21 à 2,26.

Les kaolins naturels sont presque tous d'un beau blanc ; quelques-uns tirent sur le jaune ou le rouge chair ; plusieurs de ces derniers acquièrent par le feu une teinte grise qui ne permet pas de les employer dans la fabrication de la belle porcelaine.

Le kaolin, qui a pour formule :

$$Al^2O^3,2SiO^2 + 2HO,$$

a pour composition centésimale :

Alumine	29,78
Silice	46,32
Eau	13,90
	100,00

Voici la composition de quelques kaolins, préalablement séparés par le lavage, des matières étrangères, tels que grains de feldspath, de quartz et de mica, avec lesquels ils étaient mélangés dans les roches kaoliniques :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Silice	66,26	54,17	46,53	46,46	46,68	43,32	50,5	55,3
Alumine	16,98	29,93	39,47	46,37	36,92	41,68	33,7	30,3
Sesquioxyde de fer.	0,31	1,22	»	1,22	»	»	1,8	2,0
Potasse	14,42	4,67	»	»	»	»	1,9	1,1
Soude	0,20	0,41	»	»	0,58	»	»	2,7
Chaux	0,43	0,59	»	»	»	»	»	»
Magnésie	0,11	0,46	»	»	0,52	1,59	0,8	0,4
Eau	1,29	8,51	13,97	13,61	13,13	13,70	11,2	8,2
Carbonate de chaux.	»	»	0,31	1,47	»	»	»	»

1. Orthose décomposé du porphyre de l'Auesberg, près Stolberg au Harz, analysé par Rammelsberg.

2. Orthose décomposé du granit de Karlsbad, analysé par Crasso.
3. Kaolin d'Aue, près Schneeberg.
4. Kaolin de Sedlitz, près Meissen, en Saxe.
5. Kaolin de Saint-Yrieix (Haute-Vienne). Ces trois échantillons ont été analysés par Forchammer.
6. Kaolin de Saint-Stephens, analysé par Boase.
7. Kaolin de Tong-Kang (Chine).
8. Kaolin de Sy-Kang (Chine), analysé par Ebelmen et Salvétat.

Lorsque le kaolin a été transporté par les eaux loin de l'endroit où il a été mis en liberté, il renferme beaucoup de substances étrangères, notamment des carbonates de chaux, de magnésie et de protoxyde de fer, qui lui communiquent la propriété de faire effervescence avec les acides ; il renferme aussi quelquefois des hydrates de fer et de manganèse, du quartz finement divisé, du feldspath orthose, de l'albite, du mica, des matières organiques, etc.

Ce sont ces différents mélanges qui constituent les argiles. Du nombre et de la nature des substances étrangères mêlées au kaolin proprement dit, dépendent les propriétés et les usages de ces corps.

Argiles. — Les argiles, quelle que soit leur composition, possèdent à des degrés divers la propriété de former avec l'eau une pâte onctueuse, assez tenace pour se laisser allonger dans diverses directions sans se briser.

Desséchée, cette pâte conserve de la solidité ; exposée à la chaleur rouge, elle en acquiert davantage, et devient même tellement dure, qu'elle fait feu par le choc de l'acier. Alors elle a perdu la propriété de se délayer dans l'eau et de faire pâte avec elle.

En même temps qu'elles durcissent sous l'action du feu, les argiles éprouvent une diminution de volume qu'on nomme retrait ; en outre, elles perdent peu à peu l'eau qu'elles contiennent ; toutefois elles ne l'abandonnent totalement qu'à très haute température.

Non seulement les argiles retiennent l'eau très énergiquement, mais elles l'absorbent avec vivacité et même sifflement ; elles s'attachent à la langue en s'emparant de l'humidité répandue à sa surface.

C'est pour cela qu'on dit des argiles et de quelques autres pierres qui ont cette faculté, qu'elles happent à la langue.

La densité de l'argile portée à des températures graduellement croissantes, diminue, puis augmente comme celle du kaolin.

Les argiles sont douces au toucher, se laissent couper au couteau, et même polir avec le doigt ; la silice leur donne de l'âpreté ; elle leur ôte quelquefois leur liant et leur ténacité. L'oxyde de fer les colore ; le sulfure de fer, en s'y décomposant, y introduit de l'oxyde de fer.

Elles sont infusibles comme le kaolin qu'elles contiennent, mais elles deviennent fusibles par la présence de la potasse, de la soude, de la baryte, de la chaux, des oxydes de plomb, de fer et de manganèse.

Dans la nature, on trouve des mélanges argileux fusibles contenant de la chaux et des oxydes de fer ou de manganèse.

L'argile se dissout, quoique difficilement, dans le borax, et donne naissance

à un verre limpide ; elle se dissout également dans le sel de phosphore, en abandonnant un squelette de silice, et forme un verre limpide à chaud, opalin après refroidissement.

Le carbonate de soude la vitrifie facilement aussi sous l'action de la chaleur.

Les argiles sont en général inattaquables par les acides chlorhydrique et azotique ; chauffées avec de l'acide sulfurique jusqu'à une température voisine de l'ébullition de cet acide, elles donnent naissance à du sulfate d'alumine ; la silice qui devient libre en même temps est soluble dans le carbonate de soude ; de là un moyen de séparer de l'argile le quartz, le feldspath et les autres minéraux qui pourraient y être incorporés.

L'argile se dissout à l'ébullition dans une lessive de potasse sous forme de silicate double d'alumine et de potasse, en proportion d'autant plus grande que l'alcali a été employé en plus grande quantité.

Chauffée progressivement jusqu'à complète déshydratation, l'argile est encore soluble dans les dissolutions alcalines et dans l'acide sulfurique ; mais après avoir été portée au rouge vif, elle est devenue complètement insoluble dans ces liqueurs.

Les argiles présentent un grand nombre de variétés, la plus importante est celle des *argiles proprement dites ou à poteries.*

Elles sont produites par voie de sédiment.

Les différentes données sur leur constitution permettent de les ramener aux deux types suivants :

	1	2
Silice	50,6	65,0
Alumine	35,2	24,0
Sesquioxyde de fer	0,4	traces
Eau	13,1	11,0
	99,9	100,0

Ces analyses sont dues à Berthier : 1 se rapporte à une argile gris clair des environs de Dreux (Eure-et-Loir), servant à la fabrication des cazettes à la manufacture de Sèvres.

2 se rapporte à une argile gris clair de Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure), servant à la fabrication des pots à verrerie.

Si on essaye de traduire ces résultats par une formule, on trouve pour le n° 1 :

$$Al^2O^3,5SiO^2 + 4HO,$$

qui correspond à :

Silice	51,89
Alumine	35,65
Eau	12,46

Pour le n° 2 :

$$Al^2O^3,5SiO^2 + 3HO,$$

qui correspond à :

Silice	65,64
Alumine	22,54
Eau	11,82

Ces argiles sont des substances grenues à grains fins, blanches, grisâtres, jaunâtres, noirâtres, quelquefois marbrées de diverses teintes. Leur densité varie de 1,7 à 2,7.

Calcinées à la chaleur blanche, elles abandonnent toute leur eau de combinaison ; alors leurs fragments sont assez durs pour faire feu avec l'acier.

Elles sont infusibles au chalumeau, mais se ramollissent sensiblement dans les fourneaux à haute température.

Elles sont attaquées partiellement par les acides azotique et chlorhydrique bouillants, presque complètement par l'acide sulfurique.

Après une calcination au rouge naissant, l'attaque est quelquefois plus facile qu'à l'état cru ; mais elle est tout à fait nulle si la calcination a eu lieu au rouge blanc.

Lorsque ces argiles ont été traitées par un acide, une lessive de potasse caustique leur enlève une quantité de silice proportionnelle à la quantité d'alumine dissoute par l'acide.

Usages. — Ces argiles, lorsqu'elles sont pures, ou qu'elles contiennent seulement du quartz, des matières charbonneuses ou bitumineuses, sont employées pour la préparation des produits réfractaires, briques, moufles, creusets de verrerie, etc.

Mais pour connaître l'emploi d'une argile, les résultats d'analyse du genre de ceux qui sont cités plus haut sont insuffisants.

Il faut distinguer la quantité de silice qui s'y trouve à l'état de liberté.

Les argiles contiennent, en effet, presque toujours du sable, tantôt en grains assez gros pour pouvoir en être extraits par un simple délayage dans l'eau suivi de décantation ; tantôt en grains tellement fins, qu'on ne peut les en séparer que par des traitements alternatifs au moyen de l'acide sulfurique et de la potasse caustique, jusqu'à complète dissolution des principes constitutifs de l'argile.

En ne distinguant pas dans une analyse la silice combinée et le sable quartzeux, on s'expose à attribuer la même composition à des argiles de constitutions différentes, ou à donner des compositions différentes à un même silicate d'alumine contenu dans divers échantillons d'un même gisement (1) (Henrivaux).

(1) *Le verre et le cristal* (*Encycl. chim.*, p. 93).

Ainsi les argiles de Forges-les-Eaux et celles de Montereau ont des compositions presque identiques :

	Forges-les-Eaux.	Montereau.
	—	—
Silice	0,650	0,644
Alumine	0,240	0,246
Oxyde de fer	traces	traces
Eau	0,110	0,100

Cependant elles n'ont pas la même constitution, car la première sert à faire des pots pour la verrerie, et la seconde, impropre au même usage, est utilisée pour la fabrication de la faïence.

D'un autre côté, deux échantillons provenant d'une même fosse (Samson-Lionnet, province de Namur), mais pris à des profondeurs différentes, ont donné d'abord à l'analyse :

Eau	11,87	8,62
Silice	68,10	73,15
Alumine	26,30	15,70
Oxyde de fer	2,80	2,15
Chaux	0,80	0,20
Perte	0,13	0,18
	100,00	100,00

Mais après avoir dosé le sable séparément, on est arrivé à la composition suivante (1) :

Eau	11,87	8,62
Silice	40,10	24,75
Alumine	26,30	15,70
Oxyde de fer	2,80	2,15
Chaux	0,80	0,20
Sable (gros)	1,45	10,10
Sable (fin)	16,55	38,30
Perte	8,13	0,18
	100,00	100,00

Ces deux échantillons contiennent donc le même silicate d'alumine, qui est composé de 64 d'alumine pour 100 de silice, mais qui est mélangé à 18 pour 100 de sable dans le premier échantillon et à 48 dans le second.

Le sable, dit M. Henrivaux (*loc. cit.*), exerce sur les qualités des argiles une très grande influence qu'on a souvent attribuée à d'autres causes. En grains très fins, et sous l'action d'une haute température, il entre en combinaison avec les éléments de l'argile, pour former, selon les proportions, des composés réfractaires ou ramollissables.

(1) Henrivaux, *loc. cit.*

L'argile la plus ramollissable qui contient :

Silice	100
Alumine	37,77

acquiert plus de résistance au feu par l'addition de 33,33 de sable fin, et devient très réfractaire si la dose en est doublée.

Au contraire, une argile réfractaire composée de :

Silice	100
Alumine	113,33

deviendra ramollissable si l'on y incorpore 100 de sable fin, et le ramollissement arriverait à son maximum, si la quantité de sable ajouté était de 200. Lorsqu'il est en gros grains, le sable n'exerce qu'une action relativement très lente, et on le retrouve disséminé dans la pâte sons forme de points blancs très visibles ; il y joue donc le rôle de matière dégraissante ou de ciment.

En résumé, pour connaître l'usage d'une argile, il convient de distinguer ce qu'elle contient à l'état de combinaison, de ce qui s'y trouve à l'état de mélange, et d'indiquer en outre les proportions de sable gros et sable fin (voy. Henrivaux, *loc. cit.*, p. 97).

APPLICATIONS DES SELS D'ALUMINE

Les sels d'alumine les plus fréquemment employés sont les aluns de potasse et d'ammoniaque. Le principe actif de ces composés réside dans le sulfate d'alumine qu'ils contiennent. Aussi cherche-t-on à remplacer les aluns par le sulfate d'alumine.

Ce dernier se trouve d'ailleurs dans le commerce ; il constitue une masse blanche, légèrement translucide, facile à couper au couteau.

Cependant le sulfate d'alumine ne peut pas toujours être substitué à l'alun ; cela tient à ce qu'il est très soluble dans l'eau, et qu'il cristallise difficilement ; de sorte que, à moins d'un traitement spécial, on ne l'obtient pas absolument exempt de fer.

On comprend donc que, pour toutes les opérations où le fer est nuisible, on ait, jusqu'ici, presque toujours préféré l'alun au sulfate d'alumine.

La solution d'alun la plus fréquemment employée est celle de l'*alun neutre*. Pour l'obtenir, on ajoute avec précaution à une dissolution froide d'alun, de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin ; il se forme alors un précipité qui se redissout aisément par l'agitation, tant que le réactif n'est pas en excès ; la dissolution devient alors neutre.

On arrive encore au même résultat en faisant digérer à froid une solution d'alun avec de l'hydrate d'alumine ; ou bien encore en faisant bouillir 13 parties d'alun ordinaire et 1 partie de chaux éteinte.

Portées à la température de 40 degrés, ces dissolutions d'alun neutre se décom-

posent en deux parties : l'une, qui est de l'alun ordinaire, reste en dissolution ; l'autre se précipite. La composition de cette dernière est exprimée par la formule :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 2(Al^2O^3,3HO).$$

C'est, comme nous l'avons vu, la formule de l'alunite.

La dissolution d'alun neutre peut toujours être exempte de fer ; en effet, si à une dissolution d'alun ordinaire qui contient du fer, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité soit persistant, tout le fer se trouve entraîné dans ce précipité.

Le sulfate d'alumine possède également la propriété de donner des précipités de sulfate basique, comme nous l'avons vu plus haut. Il en est de même de l'acétate d'alumine.

C'est à cause de la propriété que possèdent l'alun, le sulfate et l'acétate d'alumine de donner sous l'action de la chaleur des précipités d'alumine ou de sels basiques et aussi parce que ces précipités se combinent d'une part avec les matières colorantes organiques, et de l'autre avec les fibres des tissus, que ces sels d'alumine sont si fréquemment employés en teinture sous le nom de *mordants*.

Mais il n'y a que fort peu de sels d'alumine qui jouissent de cette propriété ; les laques que forment les autres avec les matières colorantes adhèrent si peu aux fibres des tissus, qu'un simple lavage à l'eau les fait disparaître.

C'est un fait d'expérience que le mordançage à l'alun ne réussit qu'à condition que ce composé ne soit pas employé en trop forte proportion ; ainsi la laine traitée par beaucoup d'alun se colore d'une manière moins intense et moins vive que si l'alun est employé en faible quantité. En général, on admet qu'il faut employer un poids d'alun égal au dixième du poids de la laine que l'on veut teindre.

Ainsi pour 30 kilogrammes de laine, on emploie 3 kilogrammes d'alun et 1500 litres d'eau, de manière à avoir une solution d'alun au dixième.

Ce fait peut s'expliquer d'après ce que l'on sait sur le mode de décomposition de l'alun.

Lorsque le sulfate basique d'alumine se précipite dans une grande masse d'eau, l'acide sulfurique qui devient libre étant ainsi dilué ne dissout pas le sel basique déposé sur la fibre ; la précipitation de ce sel est, au contraire, très difficile lorsqu'il a beaucoup d'alun en dissolution.

Depuis que le sulfate d'alumine, provenant surtout de la beauxite, arrive abondamment dans le commerce, ce sel est fréquemment employé comme mordant ; il est nécessaire pour cela qu'il ne renferme pas d'acide sulfurique libre, et de plus qu'il ne renferme pas de fer.

L'aluminate de soude est également employé comme mordant dans la teinture et l'impression des tissus ; car c'est un sel qui se décompose facilement en mettant en liberté de l'alumine qui, en présence des matières colorantes, forme des laques. De plus, cette alumine a été souvent isolée pour la préparation artificielle de ces mêmes laques.

On peut précipiter l'aluminate de soude par un courant d'acide carbonique. C'est à la température de 50 degrés environ qu'il convient de faire cette précipitation, car alors l'alumine se présente sous forme d'une poudre compacte; à une température plus élevée, cette poudre deviendrait trop dense pour la teinture et l'impression. A basse température, au contraire, l'alumine se sépare à l'état gélatineux comme celle qui est précipitée habituellement par l'ammoniaque, et elle se contracte et se fendille pendant la dessiccation.

M. Morin a imaginé de réunir la solution de la matière colorante à celle de l'aluminate de soude et de précipiter par l'acide sulfurique. Le ton de la laque est très différent suivant que la solution reste alcaline ou qu'elle devient acide ou neutre.

L'alumine qui paraît le mieux convenir à la préparation des laques est celle que l'on obtient par le procédé suivant :

On ajoute 5 grammes de sulfate de cuivre et 250 grammes de rognures de zinc à une dissolution aqueuse d'alun contenant 1 kilogramme de ce sel par 5 litres d'eau. Le tout est maintenu à une douce chaleur pendant trois jours. — Le cuivre se précipite sur le zinc; il en résulte un couple sous l'influence duquel il se dégage de l'hydrogène; le zinc se transforme en sulfate et l'alumine se précipite à l'état d'une poudre très fine, facile à laver et qui ne subit pas de retrait en se desséchant.

Mordant rouge des indienneurs. — L'acétate d'alumine joue un rôle aussi important que l'alun dans les ateliers de teinture : c'est le mordant ordinaire pour l'impression des toiles.

Si l'on mélange deux dissolutions froides contenant exactement: l'une, 62 parties d'alun; l'autre, 100 parties d'acétate de plomb, on obtient un précipité contenant tout l'acide sulfurique de l'alun à l'état de sulfate de plomb; la dissolution contient un mélange d'acétates d'alumine et de potasse.

Mais, dans les fabriques, on n'emploie jamais assez d'acétate de plomb pour décomposer les deux sulfates de l'alun, en sorte que le mordant obtenu consiste : « en un mélange d'acétate acide d'alumine, d'un peu de sous-sulfate d'alumine et de sulfate de potasse. Il y a, en plus, du sulfate de soude, parce qu'on neutralise ordinairement l'excès d'acide de l'alun par des cristaux de soude » (Girardin, *Leçons de chimie élémentaire*, t. IV, p. 51).

Voici, d'après le même auteur, la composition et la préparation des trois mordants dont on se sert le plus souvent dans les impressions :

Matières employées.	Mordants		
—	n° 1.	n° 2.	n° 3.
Eau....................	100 litres	100 litres	100 litres
Alun....................	40 kilos	27 kilos	20^{kg},250
Cristaux de soude........	4	2,700	2 ,280
Acétate de plomb........	40	20,250	18 ,500

Pour préparer ces mordants, on dissout l'alun dans une certaine quantité d'eau chaude; à cette dissolution, on ajoute le carbonate de soude, puis l'acétate de plomb dissous dans le restant de l'eau. On remue en laissant la liqueur

au contact de l'air afin que le refroidissement soit aussi rapide que possible ; un refroidissement lent déterminerait la précipitation d'une certaine quantité d'alumine.

La liqueur claire, séparée du dépôt de sulfate de plomb, est conservée dans des vases bien clos en verre ou en grès.

Il arrive fréquemment que dans les préparations en grand de l'acétate d'alumine liquide, comme cela se pratique dans les fabriques de produits chimiques, l'acétate de plomb est remplacé par du pyrolignite de chaux; dans ce cas, le mordant contient du sulfate de chaux qui ternit les couleurs.

Il vaudrait mieux, comme le conseille Girardin (*loc. cit.*), remplacer l'acétate de plomb par l'acétate de baryte; 67,37 d'acétate de baryte anhydre remplacent 100 parties d'acétate de plomb cristallisé, et le sulfate de baryte est complètement insoluble.

Le mordant à l'alumine pour rouge, préparé comme il a été dit ci-dessus, ne peut jamais être employé à chaud, car, sous l'action de la chaleur, il dépose du sous-sulfate d'alumine. — Ce sel est d'ailleurs susceptible de se redissoudre par refroidissement de sa dissolution primitive.

Depuis qu'on extrait l'alumine de la beauxite, on trouve plus avantageux, pour faire le mordant de rouge, de dissoudre dans l'acide acétique, de l'alumine précipitée de l'aluminate de soude. Si cette alumine a été précipitée par l'acide carbonique, elle peut contenir du carbonate de soude; dans ce cas elle paraît se dissoudre dans l'acide acétique moins facilement que si l'aluminate de soude avait été décomposé par l'acide chlorhydrique.

Souvent on ajoute au mordant de rouge, afin d'empêcher sa trop prompte dessiccation, de la glycérine, du chlorure de zinc ou du chlorure de sodium.

Les composés d'alumine sont fréquemment employés dans la mégisserie, à cause de leur propriété de se combiner à la fibre animale aussi bien qu'à la fibre végétale.

Pour préparer les peaux à l'action des différentes matières tannantes, on les fait préalablement macérer dans une dissolution contenant à la fois de l'alun ou un autre sel d'alumine et du sel marin.

Les sels d'alumine sont absorbés par la peau sans être décomposés, et cela dans les proportions suivantes :

Alun..................	8,5	p. 100
Sulfate d'alumine.......	27,9	—
Chlorure d'aluminium...	27,3	—
Acétate d'alumine.......	23,3	—

Le sel marin n'exerce donc aucune action chimique sur le sel d'alumine; néanmoins son emploi se justifie par la pratique, et on pense qu'il joue un rôle important dans le transport de l'alun (par voie endosmotique) du liquide sur la fibre animale.

Les peaux ainsi préparées sont alors soumises à l'action des substances tannantes, telles que les graisses ou des matières albuminoïdes, comme le jaune d'œuf et la farine.

On peut également, pour préparer les peaux, les pétrir avec le précipité obtenu en ajoutant un sel d'alumine à une dissolution de soude, ou bien encore avec le savon d'alumine que l'on forme en traitant l'aluminate de soude par les graisses.

Le sulfate d'alumine s'emploie encore pour précipiter à l'état d'alun les sels de potasse et d'ammoniaque contenus dans les jus sucrés.

La farine d'alun sert fréquemment à falsifier le pain. On reconnaît cette fraude en trempant le pain dans de la teinture de bois de campêche additionnée de carbonate d'ammoniaque ; après dessiccation, le pain se colore en violet.

Une solution d'alumine hydratée dans l'acide oxalique suffit pour assurer la parfaite conservation de la dolomie, du calcaire fin, de la craie, de l'ardoise, etc., etc. On obtient même, par ce moyen, des imitations de pierres lithographiques avec du calcaire finement grenu ; la craie devient ainsi plus dure que le marbre.

BIBLIOGRAPHIE

HISTORIQUE, PROPRIÉTÉS ET PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

Bunsen. — *Pogg. Ann.*, t. XCII, p. 618.
Debray. — *Agenda du chimiste*, 1882.
Quesneville. — *Moniteur scientifique*, 1876, p. 794.
H. Rose. — *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 152, et *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLV, p. 369.
H. Sainte-Claire Deville. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 15, et XLVI, p. 445.
— *De l'Aluminium, ses propriétés, sa fabrication, ses applications* (Mallet-Bachelier, Paris).
— *Rapports de la section française du jury international.* Paris, 1862, t. I, p. 104-114.
Tissier. — *Comptes rendus*, t. LII, p. 931, et *Répert. de chim. pure*, 1861, t. III, p. 247.
Wöhler. — *Pogg. Ann.*, t. VI, p. 416, et *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVIII, p. 66; *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 422; t. XCIX, p. 255; t. CXIII, p 249.
Wurtz. — *Extrait des rapports de A. W. Hoffmann*, 1875.

ÉQUIVALENT DE L'ALUMINIUM

Berzelius. — *Pogg. Ann.*, t. VIII, p. 187.
Dumas. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LV, p. 151.
Isnard. — *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 508.
Lothar Meyer und Karl Seubert. — *Die Atomgewichte der elemente.* Leipzig, 1883.
Mallet. — *Roy. Soc. Proc.*, t. XXX, p. 329, et *Philosop. Trans.*, 1880, p. 1003.
Terreil. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 153.
Tissier. — *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 1105.

ALLIAGES DE L'ALUMINIUM

Bellieni. — *Comptes rendus*, t. L, p. 315.
Calvert et Johnson. — *Philos. mag.* (4), t. X, p. 240.
Ch. Christofle. — *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 690.
Debray. — *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 925.
Evrard. — *Bull. Soc. chim.*, 1867, p. 136.
Hulot. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1097.
Michel. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXV, p. 102.
Morin. — *Génie industriel*, 1864, p. 167.
Percy. — *Wagner's Jahresb.*, 1863, p. 17.
Quesneville. — *Moniteur scientifique*, t. VI, p. 910, 1876.
H. Sainte-Claire Deville. — *De l'aluminium.* Paris (Mallet-Bachelier), *Bull. de la Soc. d'encouragement*, 1864, p. 213.
Strange. — *Génie industriel*, 1863, p. 291.
Tissier. — *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 885.

CHLORURE D'ALUMINIUM

Baudrimont. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. II, p. 41.
Berthelot. — *Mécanique chimique*, t. II, p. 482.
Buf. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 257.
Bunsen. — *Pogg. Ann.*, t. XCII, p. 648.
Casselmann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 220.
Daubrée. — *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 135.
Degen. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XVIII, p. 332.
Dumas. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LV, p. 251.
Flavitzky. — *Jahresb.*, 1873, p. 259.
Von Hauer. — *Jahresb.*, 1860, p. 132.
Kuhnheim. — *Jahresb.*, 1861, p. 149.
Liebig. — *Ann. pharm.*, t. XVII, p. 43.
Persoz. — *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. XLIV, p. 319.
H. Rose. — *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, p. 569; t. CIV, p. 221; *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LI, p. 28.
H. Sainte-Claire Deville. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 23.
H. Sainte-Claire Deville et Troost. — *Comptes rendus*, t. XLV, p. 821.
Troost et Hautefeuille. — *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1710 et 1819.
Weber. — *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 375; t. CIV, p. 421, 221; t. CXII, p. 619; t. CIII, p. 269 t. CXVIII, p. 471.
Wöhler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 256.

BROMURE D'ALUMINIUM

Berthelot. — *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 787.
Gustavson. — *Berichte*, t. X, p. 971.
H. Sainte-Claire Deville et Troost. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVIII, p. 279.
Weber. — *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 264.

IODURE D'ALUMINIUM

Gustavson. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXII, p. 173.
H. Sainte-Claire Deville et Troost. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVIII, p. 280.
Weber. — *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 465.

FLUORURE D'ALUMINIUM

BRUNNER. — *Pogg. Ann.*, t. XCVIII, p. 488.
FREMY et FEIL. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
FRIEDEL. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 241.
HAUTEFEUILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IV, p. 153.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 79; t. LXI, p. 333; *Comptes rendus*, t. XLII, p. 49.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVIII, p. 257.
TROOST et HAUTEFEUILLE. — *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1819.

CRYOLITHE

QUESNEVILLE. — *Moniteur scientifique*, t. VI, 1876.
H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 157.
SCHUH. — *Jahresb.*, 1863, p. 193.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 82.

ALUMINE

BECQUEREL. — *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1881, et t. LXXIX, p. 182.
DE BONSDORFF. — *Pogg. Ann.*, t. XXVII, p. 275.
DAUBRÉE. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
EBELMEN. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 213, et XXXIII, p. 34.
FREMY et FEIL. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
GAUDIN. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 716.
GRAHAM. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXV, p. 175.
HAUTEFEUILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IV, p. 163.
LÖWE. — *Jahresb.*, 1860, p. 132.
MITSCHERLICH. — *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 261.
PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 57.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. V, p. 104.
WALTER-CRUM. — *Jahresb.*, 1853, p. 347.
WÖHLER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 249.

ALUMINATES

DAUBRÉE. — *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 135.
EBELMEN. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t XXII, p. 213, et XXXIII, p. 34.
FREMY. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XII, p. 362.
GAUDIN. — *Comptes rendus*, t. LIV, p. 687.
MALLARD. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVIII, p. 105.
PELOUZE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 13.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Comptes rendus*, t. LIV, p. 327; *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 196.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. V, p. 104.
TISSIER. — *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 102, et t. XLVIII, p. 628.

SULFURE D'ALUMINIUM

FREMY. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 322.
REICHEL. — *Jahresb.*, 1875, p. 200.

STEIN. — *Journ. pharm. chem.* (2), t. III, p. 43.
VINCENT. — *Jahresb.*, 1857, p. 154.

CARBURE ET BORURES D'ALUMINIUM

HAMPE. — *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 75 et 90.
JOLY. — *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 456.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et WÖHLER. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LII, p. 67.

AZOTURE D'ALUMINIUM

BRIEGLEB UND GEUTHER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p 238.
MALLET. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVI, p 155.

SULFATES D'ALUMINE

BLEY. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXIX, p. 1.
DEBRAY. — *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 9.
VON HAUER. — *Jahresb.*, 1854, p. 335.
MARGUERITE. — *Comptes rendus*, t. XC, p. 1354.
MAUS. — *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 80.
POGGIALE. — *Ann. de chim. et de phys.*, t. VIII, p. 467.
RAMMELSBERG. — *Pogg Ann.*, t. XLIII, p. 583.
ROSE. — *Jahresb.*, 1847-48, p. 372.
WALTER CRUM. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 174.
VIOLI. — *Berichte*, t. X, p. 293.

ALUNS

BLEY. — *Journ. für prakt. chem.*, t. XXXIX, p. 17.
DEBRAY. — *Bull. Soc. chim.* (2), t. VII, p. 9.
FAVRE et VALSON. — *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 803.
VON HAUER. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCXIV, p. 242.
KANE. — *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXXII, p. 368.
HIRCHHOFF et BUNSEN. — *Pogg. Ann.*, t. CXIII, p. 351.
KNAPP. — *Traité de chimie industrielle*, traduction française par Debize et Mérijot.
MAUS. — *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 81.
MITSCHERLICH. — *Jahresb.*, 1861, p. 844 et 1024, et *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 262.
NICKLÈS. — *Journal de pharmacie*, 1864, p. 142.
PAYEN. — *Chimie industriette*, t. I, p. 255.
PERSOZ. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXV, p. 257.
PETTERSSON. — *Berichte*, t. IX, p. 1563.
POGGIALE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VIII, p. 467.
QUESNEVILLE. — *Moniteur scientifique*, année 1876, p. 914.
RAMMELSBERG. — *Handb. der Miner. chem.*
RIFFAULT. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XVI, p. 355.
SALM-HORTSMAR. — *Jahresb.*, 1851, p. 339.
STROMEYER. — *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 137.
WALTER CRUM. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 163.
WEBER. — *Pogg. Ann.*, t. CVIII, p. 615.

SÉLÉNITES D'ALUMINE

NILSON. — *Jahresb.*, t. III, p. 16.

NITRATE D'ALUMINE

ORDWAY. — *Jahresb.*, 1856, p. 301.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 9
SALM-HORTSMAR. — *Jahresb.*, 1850, p. 301.

PHOSPHATES D'ALUMINE

HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. — *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 245.
MADDRELL. — *Jahresb.*, 1847-1848, p. 148.
MILLOT. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 242, et t. XXIII, p. 244.
RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, t. LXIV, p. 407.
SCHWARZENBERG. — *Jahresb.*, 1847-1848, p. 348.

BORATES D'ALUMINE

EBELMEN. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 40 et 65
FREMY et FEIL. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 452.
TROOST et HAUTEFEUILLE. — *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1819.

SILICATES D'ALUMINE ET ARGILES

DAMOUR. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXVI, p. 96.
DESCLOISEAUX. — *Traité de minéralogie.*
HENRIVAUX. — Le Verre et le Cristal. *Encyclopédie chimique*, p. 93.
SCHLŒSING. — *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1276.



TABLE DES MATIÈRES

BARYUM

STRONTIUM

CALCIUM

MAGNÉSIUM

ALUMINIUM



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.